

Präparative und spektrometrische Untersuchungen an Acido- und Metallo-Komplexen des Gold(I)

von
Klaus-Dieter Schröter
aus Hirschberg

1979

1980 № 3 6

Präparative und spektrometrische Untersuchungen an Acido- und Metallo-Komplexen des Gold(I)

Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von
Klaus-Dieter Schröter
aus Hirschberg

Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaftlichen
Fakultäten der Universität Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 21. Dezember 1979

Vorsitzender der Promotionskommission: Prof.Dr.H.Wegener

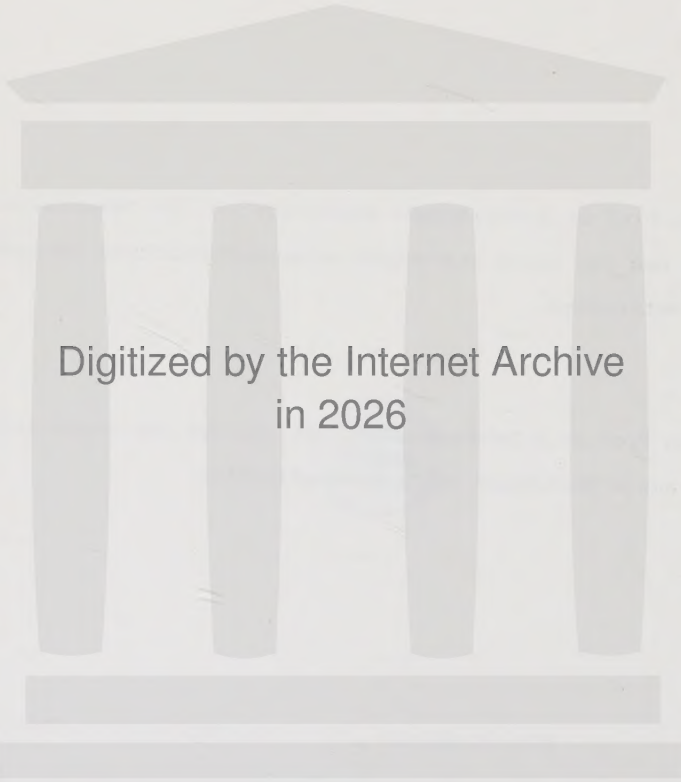
Erstberichterstatter: Prof.Dr.D.Breitinger

Zweitberichterstatter: Prof.Dr.K.Brodersen

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 1975 bis Juli 1979 am Institut für Anorganische Chemie I der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg angefertigt.

Herrn Prof.Dr.D.Breitinger danke ich für die Themenstellung und für seine wertvollen wissenschaftlichen Anregungen und Ratschläge.

Herrn Prof.Dr.K.Brodersen bin ich für das mir stets entgegengebrachte Vertrauen zu Dank verpflichtet.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Inhalt

1.	<u>Einleitung und Problemorientierung</u>	1
1.1.	Verwendung von Gold und seinen Verbindungen	1
1.2.	Zur Entwicklung der Goldchemie	5
1.3.	Aufbau und Zielsetzung der Arbeit	6
1.3.1.	Gold(I)-Acidokomplexe mit schwefelhaltigen Liganden	7
1.3.1.1.	Besonderheiten der Gold(I)-Chemie	7
1.3.1.2.	Arbeitsziele, Literaturübersicht	8
1.3.2.	Gold(I)-Verbindungen mit Metallokomplexcharakter	10
1.3.2.1.	Metallokomplexe: Definition, Bildungsvoraussetzungen	10
1.3.2.2.	Eignung von Gold(I) als Metalloligand	12
1.3.2.3.	Problematik bei Verwendung von Au^+ in Metallokomplexen	13
1.3.2.4.	Literaturüberblick, Arbeitsziele	16
2.	<u>Untersuchungen und Ergebnisse</u>	18
2.1.	Untersuchungen an Gold(I)-Acidokomplexverbindungen mit schwefelhaltigen Liganden	18
2.1.1.	Thiocyanatoaurate(I)	18
2.1.1.1.	Darstellung der Verbindungen	18

2.1.1.2.	UV-spektrometrische Untersuchung von $[\text{Au}(\text{SCN})_2]^-$	21
2.1.1.3.	Schwingungsspektrometrische Untersuchung von $\text{K}[\text{Au}(\text{SCN})_2]$ und $\text{Na}[\text{Au}(\text{SCN})_2]$	26
2.1.2.	Trinatrium- bis(thiosulfato)aurat(I)- dihydrat $\text{Na}_3[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	35
2.1.2.1.	Darstellung der Verbindung	35
2.1.2.2.	Schwingungsspektrometrische Untersuchung	36
2.1.3.	Bis(sulfito)aurate(I)	53
2.1.3.1.	Umsetzung von $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ und SO_3^{2-} ; orientierende Untersuchungen	53
2.1.3.2.	Darstellung und Eigenschaften definierter Bis(sulfito)aurate(I)	58
2.1.3.3.	Schwingungsspektrometrische Untersuchung	62
2.2.	Einfache Triphenylphosphangold(I)-Verbindungen	70
2.2.1.	Die Triphenylphosphangold(I)-halogenide Ph_3PAuCl , Ph_3PAuBr und Ph_3PAuI	71
2.2.1.1.	Darstellung der Verbindungen	72
2.2.1.2.	Schwingungsspektrometrische Untersuchung	74
2.2.2.	Die Triphenylphosphangold(I)-pseudohalogenide Ph_3PAuCN und Ph_3PAuSCN ; Triphenylphosphangold(I)- nitrat	83
2.2.2.1.	Darstellung der Verbindungen	84

2.2.2.2.	Schwingungsspektrometrische Untersuchung	85
2.3.	Gold(I)-Verbindungen mit Metallokomplex- charakter	92
2.3.1.	Versuche zur Darstellung von Triphenylphosphan- gold(I)-iodoniumverbindungen	92
2.3.2.	Versuche zur Darstellung von Bis(triphenyl- phosphangold(I))-cyanoniumverbindungen	95
2.3.3.	Versuche zur Darstellung von Tris(triphenyl- phosphangold(I))-oxoniumverbindungen	99
2.3.4.	Die Sulfide $S(AuPPh_3)_2$ und $S(AuPPh_3)_2 \cdot CHCl_3$	100
2.3.4.1.	Darstellung und Eigenschaften der Verbindungen	100
2.3.4.2.	Schwingungsspektrometrische Untersuchung	102
2.3.5.	Die Tris(triphenylphosphangold(I))-sulfonium- verbindungen $[S(AuPPh_3)_3]X$ ($X = Cl, NO_3, ClO_4,$ und BF_4)	107
2.3.5.1.	Darstellung und Eigenschaften	107
2.3.5.2.	Schwingungsspektrometrische Untersuchung	109
2.3.6.	$[S_2Au_5(PPh_3)_4]ClO_4$: ein zweikerniger Auro(I)- sulfoniumkomplex?	116
2.3.7.	Tetrakis(triphenylphosphangold(I))-ammonium- verbindungen	121
2.3.7.1.	Tetrakis(triphenylphosphangold(I))-ammonium- nitrat und -hexafluorophosphat, Darstellung und Eigenschaften	121
2.3.7.2.	Schwingungsspektrometrische Untersuchung	125

2.3.8.	Versuche zur Darstellung von Tetrakis(tri-phenylphosphangold(I))-phosphonium-Verbindungen	129
3.	<u>Zusammenfassung</u>	131
4.	<u>Experimenteller Teil</u>	136
4.1.	Darstellung der Verbindungen	136
4.1.1.	Darstellung der Acido-Komplexverbindungen	136
4.1.1.1.	$K[Au(SCN)_2]$, $Na[Au(SCN)_2]$	136
4.1.1.2.	$Na_3[Au(S_2O_3)_2] \cdot 2 H_2O$	138
4.1.1.3.	$Na_3[Au(S_2O_3)_2] \cdot 2 D_2O$	138
4.1.1.4.	$Na_3[Au(SO_3)_2] \cdot aq$	138
4.1.2.	Darstellung der einfachen Triphenylphosphangold(I)-Verbindungen	140
4.1.2.1.	Ph_3PAuCl	140
4.1.2.2.	Ph_3PAuBr und Ph_3PAuI	141
4.1.2.3.	Ph_3PAuCN , $Ph_3PAuSCN$ und Ph_3PAuNO_3	142
4.1.3.	Darstellung von $S(AuPPh_3)_2 \cdot CHCl_3$ und $S(AuPPh_3)_2$	142
4.1.4.	Darstellung der Sulfoniumverbindungen	143
4.1.4.1.	$[S(AuPPh_3)_3]Cl$	143
4.1.4.2.	$[S(AuPPh_3)_3]X$ ($X = NO_3$, BF_4 und ClO_4)	144

4.1.5.	Darstellung von $[\text{N}(\text{AuPPh}_3)_4]\text{X}$ (X = PF_6 und NO_3)	145
4.2.	Meßmethoden	146
4.2.1.	Aufnahme der Schwingungsspektren	146
4.2.1.1.	Infrarotspektren	146
4.2.1.2.	Ramanspektren	146
4.2.2.	UV-Spektren	146
4.2.3.	^{31}P -NMR-Spektren	147
4.2.4.	Guinier-Aufnahmen	147
5.	<u>Literaturverzeichnis</u>	148

1. Einleitung und Problemorientierung

1.1. Verwendung von Gold und seinen Verbindungen

Mit einem Anteil von etwa $5 \cdot 10^{-7}\%$ an der äußeren Erdkruste (1) ist Gold eines der seltensten Elemente. Gleichwohl ist es seit Jahrtausenden bekannt und dürfte mit hoher Wahrscheinlichkeit als erstes Metall entdeckt worden sein, da es in der Regel gediegen vorkommt - immer legiert mit wechselnden Mengen Silber (2) - und häufig in mitunter ergiebigen Sekundärlagerstätten angereichert wird (z.B. als Seifengold).

Die unübertroffene Dauerhaftigkeit, die hohe Duktilität und nicht zuletzt der warme Glanz sicherten dem Metall von alters her überragende Bedeutung in der Schmuckherstellung, die bis heute kaum beeinträchtigt worden ist. Seine einst dominierende Rolle als Zahlungsmittel hat es hingegen völlig eingebüßt. Immerhin dokumentiert die bis in die jüngste Zeit beibehaltene Kopplung des Geldwertes an einen Goldstandard die ungebrochene Wertschätzung des begehrten Metalls.

Neben seiner Verwendung in der Zahnmedizin wird auch der Einsatz in der Technik weitgehend von der Inertheit des Metalls bestimmt. So hat Gold als praktisch unzerstörbares, dabei aber leicht zu verarbeitendes Leitermaterial Eingang in weite Bereiche der Elektronik gefunden. Lichtschutzfenster und lichtgeschützte Apparaturen, die korrosiven Einflüssen ausgesetzt sind, werden häufig mit Goldbedampfung oder -plattierung versehen (3). Schließlich eröffnete die Katalysatorforschung

unlängst ein neues Feld technischer Anwendungsmöglichkeiten von Gold und Goldverbindungen (4).

Die Sonderstellung des Goldes auch hinsichtlich seines Aussehens - es ist neben Kupfer das einzige deutlich farbige Metall - hat wohl über den magischen Bezug zur Sonne schon früh die Verwendung in der Heilkunst veranlaßt. Aus der symbolischen Gleichsetzung mit der Sonne und ihren Kräften resultierte die Überzeugung, mit Gold ein wirksames Mittel zur Heilung, zur Gesunderhaltung oder auch zur Steigerung der Fruchtbarkeit zu besitzen. So galten z.B. im China des Altertums Goldsole und Gold-Chlorverbindungen als Universalelixiere schlechthin, während man in Indien bis ins Mittelalter glaubte, sich insbesondere auf die aphrodisische Wirkung von Goldpräparaten verlassen zu können (5). PLINIUS (6) zählt mannigfache medizinische Einsatzmöglichkeiten auf, ohne daß sich indes in der römischen oder auch griechischen Medizin der Gebrauch von Gold oder Goldverbindungen nachweisen ließe (7). Womöglich wegen einer schon früh erkannten antiseptischen Wirkung von Goldsolen breitete sich schließlich die medizinische Verwendung des Goldes auf ganz Europa aus, sicher induziert durch arabische Alchemisten (8).

Nach manch kontroverser Diskussion der Goldtherapie gelang erstmals im Jahre 1890 durch Robert KOCH der wissenschaftliche Beweis für die medizinische Wirksamkeit bestimmter Goldverbindungen (9): Gold(I)-cyanid erwies sich selbst in hoher Verdünnung als letal für Tuberkelbazillen. Die Suche nach Substanzen niedrigerer Toxizität führte zu einigen bis heute

mit Erfolg verwendeten Gold(I)-Verbindungen wie $\text{Na}_3[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$ ("Sanocrysin") oder verschiedenen Gold(I)-Thiolen ("Solganal", "Myocrisin"). Wegen der - irrigen - Annahme identischer Krankheitsursachen für Tuberkulose und Arthritis gelangten die genannten Verbindungen etwa 1930 in die Arthritistherapie (10), wo man mit ihnen so durchschlagende Erfolge erzielte, daß sie bis heute unersetzlich sind.

Bemerkenswerterweise enthalten ca. zehn homöopathische Kardiatica kolloidales Gold oder Gold(III)-Chlorverbindungen (11). In der wissenschaftlichen Literatur waren Hinweise auf eventuelle Herzwirksamkeit von Goldpräparaten nicht zu finden, was den Verdacht rechtfertigt, daß bei der Zusammenstellung derartiger Heilmittel heute noch vorwissenschaftliche Therapieüberlieferungen eine Rolle spielen.

Nicht übergangen werden darf schließlich die Bedeutung einiger Goldverbindungen für zwei Bereiche der Photographie - die Umtönung von Schwarzweißbildern und die Sensibilisierung von Photoemulsionen. Mit der bis in die dreißiger Jahre häufig praktizierten sogenannten Goldtonung eröffnete sich die Möglichkeit, bei der Bildentwicklung durch Einbau von Goldatomen entweder Blautöne oder - nach vorhergegangener "Schwefeltonung" - die seinerzeit sehr beliebten Röteltöne zu erzielen (12). Sehr viel größere Bedeutung als dieser nur ästhetischen Gesichtspunkten verpflichteten Anwendung kommt den Sensibilisierungsfähigkeiten einiger Gold(I)-Verbindungen zu: Führt man die sogenannte Nachdigestion einer

Photoemulsion in Gegenwart von z.B. AuSCN , $\text{Na}[\text{Au}(\text{SCN})_2]$ oder $\text{Na}_3[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$ durch ("Goldreifung"), so wird die Empfindlichkeit gegenüber einer goldfreien Emulsion erheblich gesteigert (13). Der bereits 1936 von KOSLOWSKY beobachtete, aber erst 1951 publizierte Effekt (14) gab Anlaß zu umfangreichen, zum Teil bis heute andauernden Untersuchungen (13, 15, 16).

In jüngerer Zeit wurde mit der autoradiographischen Bildverstärkung ein neues Anwendungsgebiet für Goldverbindungen gefunden, das einige Bedeutung erlangen kann und in seinen Grundzügen kurz geschildert werden soll (17). Behandelt man entwickelte photographische Bilder (Positive) mit einer Lösung, die geeignete Goldverbindungen enthält, so wird ein Teil der Silberatome durch Goldatome ersetzt. Kurzzeitiges Bestrahlen der Bilder mit einem Neutronenstrahl definierter Intensität macht einen Teil der Goldatome radioaktiv, und bei Kontakt mit unbelichtetem Photopapier wird auf dieses nun autoradiographisch ein intensitätsstärkeres und deutlicheres Bild übertragen. Das Verfahren läßt sich mit Vorteil auf intensitätsschwache astronomische Abbildungen oder auf Röntgenbilder anwenden, wobei es im letzteren Fall möglich sein kann, daß zukünftig wegen der nachgeschalteten Bildverstärkung mit geringeren Strahlungsleistungen auszukommen ist als bisher.

1.2. Zur Entwicklung der Goldchemie (18)

Wegen der Inertheit und wegen der thermodynamischen Begünstigung des Metalls gegenüber seinen meisten Verbindungen kann von einer Chemie des Goldes in früherer Zeit kaum die Rede sein. Stets stand die Metallurgie im Vordergrund, oft begleitet von alchemistischen Versuchen zur Goldherstellung aus unedlem Material oder wenigstens zur Vermehrung von natürlichem Gold ("augmentum solis": letztlich Verfälschung durch Zulegieren von Silber und/oder Kupfer). Erst im 19. Jahrhundert wurde nach dem lange bekannten - und hinsichtlich seiner Konstitution bis heute ungeklärten - Knallgold und den Gold(III)-Chlorverbindungen eine Vielzahl von Gold(I)- und hauptsächlich Gold(III)-Verbindungen synthetisiert, denen sich in den Anfangsjahren des 20. Jahrhunderts entsprechend dem Anwachsen der gesamten Chemie neue hinzugesellten. Eine deutliche Belebung brachte die sogenannte Golddekade von ca. 1925-1935, als die oben bereits erwähnten zur Tuberkulose- und Arthritistherapie geeigneten Verbindungen intensiv untersucht wurden (10).

Die Dynamik der nach dem zweiten Weltkrieg einsetzenden stürmischen Entwicklung der Organoelementchemie der Übergangsmetalle übertrug sich mit einiger Verspätung auch auf die Goldchemie. Neben den naturgemäß den breitesten Raum einnehmenden Organylderivaten wurde - etwa beginnend mit den sechziger Jahren - eine Fülle anorganischer Goldverbindungen synthetisiert, bereits bekannte wurden mit neueren Methoden untersucht und zum Teil konstitutionell geklärt. Einige

Übersichtsartikel beleuchten Aspekte der Goldchemie (19,20) oder umreißen deren aktuellen Stand (3).

Die weitaus meisten Verbindungen enthalten Gold der Oxidationsstufen +3 oder +1, doch sind teilweise schon seit längerer Zeit bemerkenswerte Abweichungen bekannt. So ist den Goldatomen in einer Reihe von Clusterverbindungen der Typen $[\text{Au}_6\text{L}_6]\text{X}_2$ (21,22) und $[\text{Au}_9\text{L}_8]\text{X}_3$ (23,24) (L = tertiäres Phosphan, X = einwertiges Anion) eine mittlere Oxidationsstufe von +0,33 zuzuordnen, die bei den höheraggregierten Verbindungen des Typs $[\text{Au}_{11}\text{L}_7\text{X}_3]$ (25-29) auf nur noch +0,27 absinkt. Für die lange Zeit umstrittene Oxidationsstufe +2 wurden neben schon bekannten Au(I)/Au(III)-Kombinationen wie AuSO_4 ($\text{Au(I)Au(III)(SO}_4)_2$) oder AuS (Au(I)Au(III)S_2) (30) echte Vertreter gefunden, deren d^9 -Konfiguration am Goldatom vor allem aufgrund der ESR-spektrometrischen Befunde als gesichert gelten kann. Einfachste Species dieser Verbindungen dürften die Dithiocarbamate $\text{Au}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2$ sein (31,32). Schließlich gelang in den letzten Jahren die Synthese von Fluorauraten mit Gold in der Oxidationsstufe +5 wie z.B. $\text{Cs}[\text{AuF}_6]$, $\text{O}_2[\text{AuF}_6]$ (33-35) oder auch $\text{KrF}[\text{AuF}_6]$ (36), und aus letzteren beiden Verbindungen konnte unlängst auf thermolytischem Weg AuF_5 gewonnen werden (36,37).

1.3. Aufbau und Zielsetzung der Arbeit

Die in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen enthalten aus Gründen, die später dargelegt werden sollen (s. Kap.

1.3.1. und 1.3.2.2.), durchweg Gold der Oxidationsstufe +1.

Das Arbeitsprogramm wurde entsprechend den beiden Grundtendenzen konzipiert, denen die Forschungsvorhaben im Arbeitskreis BREITINGER im wesentlichen folgen:

- a) Synthese und vornehmlich schwingungsspektrometrische Untersuchung von Verbindungen mit Schwermetall-Chalkogen-Bindungen (meist Acidokomplexe mit einfachen schwefelhaltigen Liganden wie SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SCN^- oder auch S^{2-} (38-45)),
- b) Synthese und Untersuchung von Verbindungen mit Metallkomplexcharakter (46-61).

Aus dieser Zweiteilung resultiert die Gliederung der vorliegenden Arbeit; im ersten Teil ist sie Gold(I)-Acidokomplexen mit schwefelhaltigen Liganden, im zweiten Teil Gold(I)-Verbindungen mit Metallkomplexcharakter gewidmet, wobei es notwendig schien, diesem Teil noch einen Abschnitt über die erforderlichen Ausgangsverbindungen voranzustellen. Die vorgefundene Situation sei im folgenden kurz skizziert.

1.3.1. Gold(I)-Acidokomplexe mit schwefelhaltigen Liganden

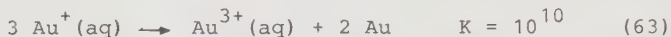
1.3.1.1. Besonderheiten der Gold(I)-Chemie

Generell kann festgestellt werden, daß Gold(III)-Verbindungen häufiger und gründlicher untersucht wurden als Gold(I)-Verbindungen und daß sie jene auch an Zahl bei weitem übertreffen (18). Die hierin sich ausdrückende höhere Stabilität der dreiwertigen Stufe findet man in den Reduktionspotentialen bestätigt.

$$E^{\circ}(\text{Au}^{3+}/\text{Au}^{+}) = 1,41 \text{ V} \quad (62)$$

$$E^{\circ}(\text{Au}^{+}/\text{Au}) = 1,68 \text{ V} \quad (62)$$

Erschwerend für den Umgang mit Gold(I)-Verbindungen fällt neben der leichten Reduzierbarkeit die außergewöhnlich hohe Disproportionierungsneigung in Lösungen ins Gewicht:



Will man Gold(I)-Verbindungen sowohl im festen als auch im gelösten Zustand untersuchen, so bleiben die Möglichkeiten auf Acidokomplexe mit gut koordinierenden Anionen beschränkt, da die binären oder pseudobinären Verbindungen ausschließlich als Feststoffe existieren. Strukturdeterminierendes Merkmal ist hier in vielen Fällen die verbrückende Funktion der Anionen, die zu linearer Zweierkoordination am Kation führt und damit über gleichzeitige Kettenbildung ein stabiles Polymergefüge erzwingt. Repräsentative Vertreter sind die Halogenide AuCl (64-66), AuBr (66,67), AuI (66,68,69) sowie AuCN (70).

1.3.1.2. Arbeitsziele, Literaturübersicht

Daß der Synthese und Untersuchung von Gold(I)-Komplexen der Vorzug gegenüber der Beschäftigung mit Gold(III)-Verbindungen gegeben wurde, hat einleuchtende Gründe:

Entsprechende Gold(III)-Komplexe mit den oben angeführten schwefelhaltigen Liganden wurden entweder bereits gut untersucht wie die Tetrathiocyanatoaurate(III) (40,71-74),

existieren nicht - "Thiosulfatoaurate(III)" - oder lassen so komplexe Strukturen erwarten - Sulfitoaurate(III) (75,76) -, daß die schwingungsspektrometrische Analyse außerordentlich erschwert scheint. So sollten nun zunächst die bereits bekannten und früher (Kap. 1.1.) erwähnten wichtigen Komplexverbindungen $\text{Na}_3[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{K}[\text{Au}(\text{SCN})_2]$ bzw. $\text{Na}[\text{Au}(\text{SCN})_2]$ dargestellt und eingehend schwingungsspektrometrisch untersucht werden; ferner war den Möglichkeiten zur Synthese der bisher nicht eindeutig charakterisierten Bissulfitoaurate(I) nachzugehen, gegebenenfalls sollten sich die erforderlichen Untersuchungen anschließen.

Nach Durchsicht der Literatur ergaben sich für die einzelnen Verbindungen folgende Ausgangspositionen:

- a) $\text{Na}_3[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ wurde umfangreichen Tests hinsichtlich seiner physiologischen Wirkung unterworfen (77) und erscheint mehrmals als Objekt röntgenographischer Arbeiten (78-80), ohne daß sich indes - abgesehen von einer wenig präzisen Erwähnung (81) - schwingungsspektrometrische Daten finden. Da zu gleicher Zeit im Arbeitskreis Untersuchungen an Thiosulfatomercuraten(II) durchgeführt wurden (44), ließ die Beschäftigung mit den verwandten Goldverbindungen reizvolle Möglichkeiten der Ergebnisvergleiche erwarten.
- b) Ähnliches wie eben gesagt gilt für die Dithiocyanatoaurate(I): Trotz umfangreicher präparativer (40,71,72) und anwendungsorientierter Forschungen (Photoemulsionszusätze) (13,15,16) fehlen schwingungsspektrometrische Ergebnisse.

c) Wie Stromausbeuteberechnungen zeigen, enthalten die seit etwa 15 Jahren in zunehmendem Maß zur galvanischen Vergoldung verwendeten sulfithaltigen Bäder Gold in der Oxidationsstufe +1 (82). Da zur Stabilisierung der Lösungen regelmäßig Amine und Oxycarbonsäuren zugesetzt werden (83,84), liegen mit großer Wahrscheinlichkeit inhomogene, also sowohl sulfit- als auch amin- und carbonsäurehaltige Gold(I)-Komplexe vor. Unlängst erhielten jedoch SOCHA et al. bei der potentiometrischen Titration von Knallgoldsuspensionen mit Sulfitlösung deutliche Hinweise auf die Existenz eines Bis(sulfito)aurates(I) (82). Alte Berichte über Isolierung und Eigenschaften einer Verbindung $\text{Na}_3[\text{Au}(\text{SO}_3)_2] \cdot 1,5 \text{ H}_2\text{O}$ (85) wurden zu Beginn des Jahrhunderts von einer Arbeitsgruppe als unzutreffend und nicht nachvollziehbar verworfen (86).

1.3.2. Gold(I)-Verbindungen mit Metallokomplexcharakter

1.3.2.1. Metallokomplexe: Definition, Bildungsvoraussetzungen

Vollständige Definitionen des Begriffes "Metallokomplex" und zugehöriger Eigenschaften finden sich andernorts (87,88), weshalb hier lediglich das unbedingt Notwendige skizziert werden soll.

Metallokomplexe heben sich von den geläufigeren Acidokomplexen durch "inverse" Platzierung der beteiligten Partner ab: Geeignete anionische Nichtmetallatome fungieren als Zentren, geeignete Metallkationen als koordinierende Liganden. Um den per definitionem festgelegten Charakteristika zu genügen,

dürfen Metalloliganden im Grenzfall maximal gleich große Koordinationszahlen besitzen wie die Zentralanionen, niemals größere.

Folgende Kriterien bestimmen die Eignung der Einzelkomponenten zur Bildung von Metallokomplexen (87,88):

- a) Zentralanionen müssen hohe Bindungs- und Koordinationszahlen ausbilden können. Dies ist möglich bei geringen Energiedifferenzen der Elektronenzustände in den äußeren Schalen, wodurch Elektronenanregung und Hybridisierung begünstigt werden. Physikalische Kenngrößen dieser Eigenschaften sind niedriges Ionisierungspotential und niedrige Elektronenaffinität, Merkmale also, die hoher Polarisierbarkeit und damit - nach der PEARSONSchen Terminologie (89,90) - weichem Basencharakter entsprechen.
- b) Als Metalloliganden eignen sich definitionsgemäß nur Kationen mit niedrigen charakteristischen Koordinationszahlen. Diese Bedingung erfüllen niedrig geladene Kationen mit abgeschlossenen Elektronenschalen der Konfigurationen $(n-1)d^{10}$ und $(n-1)d^{10}ns^2$, wie vor allem Au^+ und Hg^{2+} , aber auch Ag^+ und - weniger gut - Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , In^+ und Tl^+ . Kennzeichnend sind niedrige Werte der Anregungsenergien für den Übergang $(n-1)d^{10} \longrightarrow (n-1)d^9ns$ (s. auch nächstes Kapitel) oder hohe Werte für $ns \longrightarrow np$. Ihre hohe Polarisierbarkeit weist derartige Kationen - wiederum im PEARSONSchen Sinn - als weiche Säuren aus.

1.3.2.2. Eignung von Gold(I) als Metalloligand

Nach von ORGEL auf der Grundlage der Kristallfeldtheorie entwickelten Vorstellungen (91,92) kann der geringe Energieaufwand für den Übergang $(n-1)d^{10} \rightarrow (n-1)d^9ns$ die Hybridisierung von d_{z^2} - und s-Orbitalen unter Bildung zweier Hybridorbitale wahrscheinlicher machen als eine sp-Hybridisierung. Tabelle 1 zeigt die zur Beurteilung des Sachverhalts erforderlichen Anregungsenergien der IB- und IIB-Elemente.

Tabelle 1: Anregungsenergien in eV (92)

	$d^{10} \rightarrow d^9s$	$s \rightarrow p$		$d^{10} \rightarrow d^9s$	$s \rightarrow p$
Cu^+	2,7	5,5	Zn^{2+}	9,7	7,4
Ag^+	4,8	5,1	Cd^{2+}	10,0	7,3
Au^+	1,9	5,9	Hg^{2+}	5,3	9,4

Die Übereinstimmung zwischen Theorie und strukturechemischer Realität ist insgesamt gut: Zn^{2+} und Cd^{2+} bevorzugen höhere Koordinationszahlen als zwei, während diese in Hg^{2+} -Verbindungen häufig anzutreffen ist. Noch besser entsprechen Ag^+ und Au^+ dem rechnerischen Befund: Neben komplizierten Koordinationsverhältnissen kommen die lineare (Koordinationszahl 2) und die tetraedrische Ligandenanordnung (Koordinationszahl 4) in den Silberverbindungen annähernd gleich oft vor; Gold(I) tritt in seinen Verbindungen - von wenigen Ausnahmen abgesehen (93,94) - stets zweifach koordiniert auf. Exaktere Betrachtungen müßten die ligandenabhängige Energetik der

Komplexierungsreaktionen berücksichtigen, können hier jedoch unterlassen werden.

Nachdem Gold(I) das im vorigen Kapitel formulierte Postulat niedriger Koordinationszahl in beispielhafter Weise erfüllt, läßt auch sein Charakter als weiche Säure - mit einem KLOPMAN-Parameter von $-4,35$ eV steht es in unmittelbarer Nähe von Hg^{2+} ($-4,64$ eV) (95) - hervorragende Metallo-ligandeigenschaften erwarten: Die im Begriff "Weichheit" veranschaulichte Polarisierbarkeit begünstigt Metallokomplexbildung durch Abschwächung und Delokalisierung der an Zentralatomen auftretenden positiven Formalladungen (87,88) im Sinne des PAULINGschen Elektroneutralitätsprinzips (96).

1.3.2.3. Problematik bei Verwendung von Au^+ in Metallokomplexen

Das Erreichen der minimalen und idealen Koordinationszahl zwei an den Metalloliganden kann zu zwei verschiedenen Metallokomplex-Typen führen (87,88), wobei Übergangs- und Mischformen beider Arten denkbar sind:

- a) Durch Anlagerung eines vom Zentralanion verschiedenen einzähnigen (anionischen) Liganden an jedes Metallatom entstehen in sich abgeschlossene - einkernige - zweischalige Metallokomplexe;
- b) Durch Bindung der Metalloliganden an weitere gleichartige Zentralanionen entstehen ein- bis drei-dimensional unendlich verknüpfte Species - polynucleare, koordinationspolymere Metallokomplexe -, wie sie etwa durch die Verbin-

dungen $\infty^1[\text{IHg}_{2/2}]\text{A}$ (51,52) und $\infty^2[\text{SHg}_{3/2}]1/2\text{B}$ (47,52,97) repräsentiert werden (A = einwertiges Anion, B = zweiwertiges Anion). Aus einfacher Ladungsabzählung folgt, daß Fall b) mit einwertigen Metalloliganden wie Ag^+ oder Au^+ nicht verifiziert werden kann; bei Annahme gleichartiger Verknüpfungsprinzipien erhielte man ternäre Chalkogenide oder - vergleichsweise banal - binäre Halogenide (letzteres ist im Gold(I)-iodid verwirklicht. Die Formulierung als $[\text{IAu}_{2/2}]$ macht deutlich, daß ähnliche Kettenstruktur vorliegt wie im koordinationspolymeren Komplekxation $[\text{IHg}_{2/2}]^+$). Die in der Definition der Metallokomplexe festgelegte Verwendung anionischer Liganden zur koordinativen Absättigung der Metallatome (87) ist daher insoweit zu relativieren, als sie nur bei Einsatz von Hg^{2+} (oder anderen zwei- und höherwertigen Metallionen) möglich und dort auch notwendig ist. Einwertige Metalloliganden können unter Erhaltung von Metallokomplexcharakter die Koordinationszahl zwei in der Regel nur durch Anlagerung von Neutralliganden erreichen, wovon man sich wiederum durch Ladungsabzählung überzeugt. Für derartige Koordinationsfunktionen kommen prinzipiell auch Lösungsmittelmoleküle in Frage, doch wurde diesem Aspekt bislang offenbar noch keine Aufmerksamkeit zuteil.

Nachdem, wie gezeigt, die Synthese koordinationspolymerer Aurokomplexe nicht möglich ist, sind überdies Darstellungsversuche und Untersuchungen einkerniger Komplexe erheblichen Einschränkungen unterworfen: Gold(I)-Verbindungen müssen

zur Vermeidung von Disproportionierung in Lösung stets durch starke Komplexbildner stabilisiert werden (s. Kap. 1.3.1.1.); Aurokomplexe, deren zweite Schale von Lösungsmittelmolekülen gebildet wird - immer in Konkurrenz zu koordinationsfähigen Anionen, z.B. NO_3^- - sind daher im Gegensatz zu entsprechenden Argentokomplexen, etwa $[\text{IAg}_3]^{2+}$ oder $[\text{TeAg}_7]^{5+}$ (56), wahrscheinlich nicht existent. Ausnahmen wären in gut koordinierenden Lösungsmitteln wie Acetonitril (98) oder Dimethylsulfoxid denkbar, doch liegt hierzu kein experimentelles Material vor. Die notwendige Suche nach geeigneten Neutralliganden zur koordinativen Absättigung und chemischen Stabilisierung der Auroliganden führt nach eingehender Literaturdurchsicht unter besonderer Berücksichtigung der bereits bekannten Aurokomplexe (s. 1.3.2.4.) zu folgenden Ergebnissen, die eine bestimmte Verbindungsklasse als besonders geeignet erscheinen lassen:

- a) Gold(I)-Verbindungen mit an Gold gebundenen alkyl- oder arylsubstituierten tertiären Phosphanen sind thermodynamisch beachtlich stabil (3,21-29,93,94,98-109).
- b) Häufig nimmt die Stabilität derartiger Verbindungen mit abnehmender Flüchtigkeit des eingesetzten Phosphans zu, etwa in der Reihe $\text{PMe}_3 < \text{PEt}_3 < \text{PPh}_3$ (105).

Sehr gute Aussichten zur Synthese neuer Aurokomplexe eröffnen sich demnach durch Verwendung geeigneter Phosphane als in der zweiten Schale stabilisierende Neutralliganden.

1.3.2.4. Literaturüberblick; Arbeitsziele

Bisher wurden in der Literatur drei echte Komplexverbindungen mit Gold(I) als Metalloliganden beschrieben oder erwähnt, nämlich $[\text{O}(\text{AuPPh}_3)_3]\text{X}$ ($\text{X} = \text{BF}_4, \text{MnO}_4$) (107), $[\text{S}(\text{AuPPh}_3)_3]\text{Cl}$ (101,102) und $[\text{Se}(\text{AuPPh}_3)_3]\text{Cl}$ (109). Von den zugehörigen Neutralverbindungen existieren nur die Sulfide $\text{S}(\text{AuPet}_3)_2$ (101) und $\text{S}(\text{AuPMe}_3)_2$ (109) - $\text{S}(\text{AuPPh}_3)_2$ konnte erstaunlicherweise nicht dargestellt werden (101). Das ausschließliche Vorliegen von Chalkogeniden als Zentralatomen scheint bemerkenswert, erinnert jedoch an die umfangreiche Rolle, die sie aufgrund ihrer günstigen Eigenschaften (s. Kap. 1.3.2.1.) auch in der vergleichbaren Quecksilber(II)-Chemie spielen (52,61).

Die angeführten Verbindungen wurden von den Autoren in qualitativ sehr unterschiedlicher Weise charakterisiert:

KOWALA und SWAN (101) ($[\text{S}(\text{AuPPh}_3)_3]\text{Cl}$ und $\text{S}(\text{AuPet}_3)_2$) sowie ABEL und JENKINS (102) ($\text{S}(\text{AuPet}_3)_2$) liefern ausführliche und präzise Darstellungsvorschriften und geben ferner Analysenwerte, molare Leitfähigkeiten und Schmelzpunkte an; spektrometrische Daten fehlen. NESMEYANOW et al. (107) beschränken sich auf den sehr grob umrissenen Syntheseweg für $[\text{O}(\text{AuPPh}_3)_3]\text{X}$ ohne irgendwelche weiteren Angaben. SCHMIDBAUR et al. (109) beschreiben knapp und allgemein Darstellung und einige Eigenschaften von $\text{S}(\text{AuPMe}_3)_2$, liefern eine spektrometrische Kurzcharakteristik ($\nu(\text{Au-S})$) und erwähnen eine Reaktion, die zu $[\text{Se}(\text{AuPPh}_3)_3]\text{Cl}$ führt.

Vor diesem Hintergrund insgesamt dürftigen Materials zeichneten sich daher zwei Arbeitsgebiete ab:

- a) Die beschriebenen Aurochalkoniumkomplexe sollten dargestellt, exakt schwingungsspektrometrisch untersucht und nach Sammlung aller interessierenden Daten mit den entsprechenden Mercurioverbindungen verglichen werden.
- b) Durch Versuche zur Synthese neuer Aurokomplexe mit Zentralanionen der 7. (Iodid, Cyanid) und der 5. Hauptgruppe (Stickstoff, Phosphor) sollte die Metallokomplexchemie des Goldes systematisch erweitert werden. Da analoge Mercuriokomplexe bekannt und bereits eingehend untersucht worden sind (49,50,55,61), waren auch hier interessante Vergleichsmöglichkeiten zu erwarten.

2. Untersuchungen und Ergebnisse

2.1. Untersuchungen an Gold(I)-Acidokomplexverbindungen mit schwefelhaltigen Liganden

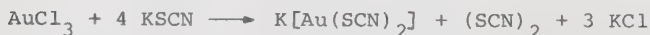
2.1.1. Thiocyanatoaurate(I)

Die Verbindung $K[Au(SCN)_2]$, in farblosen Schuppen kristallisierend, ist seit nunmehr über hundert Jahren bekannt (71) und wird seit Jahrzehnten, wie bereits in der Einleitung erwähnt, für photographische und phototechnische Zwecke verwendet (12-16). Es existieren jedoch weder präparative noch spektrometrische Untersuchungen neueren Datums, die der Verbreitung und Bedeutung der Substanz angemessen wären - vielleicht schon ein Indiz für die schlechte Zugänglichkeit und Handhabbarkeit, die einer derartigen Goldverbindung nicht ganz zu Unrecht von vornherein unterstellt werden können.

2.1.1.1. Darstellung der Verbindungen

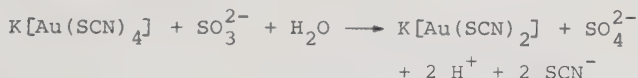
Die in der Literatur wiedergegebenen drei Varianten zur Darstellung von Thiocyanatoauraten(I) seien in der chronologischen Folge der Veröffentlichungen kurz vorgestellt:

- a) Umsetzung von $AuCl_3$ oder $H[AuCl_4]$ mit überschüssigem KSCN in heißer wäßriger Lösung (CLEVE 1865 (71)):



Das entstandene $K[Au(SCN)_2]$ enthält immer KSCN sowie wechselnde Mengen der zahlreichen Nebenprodukte; wegen der hohen Reinigungsverluste ist die Ausbeute gering.

- b) Reduktion von wäßriger $K[Au(SCN)_4]$ -Suspension mit Sulfid in Gegenwart von überschüssigem KSCN (BJERRUM und KIRSCHNER, 1918 (72)):



Isolierung und Reinigung des Produkts gestalten sich weniger schwierig als beim CLEVESchen Verfahren, die Ausbeute ist zufriedenstellend.

- c) Umsetzung von AuSCN mit der stöchiometrischen Menge KSCN (GENT, GIBSON 1949 (110)).

Das benötigte AuSCN wird durch Thermolyse von Me_2AuSCN in hochreinen Lösungsmitteln erhalten. Dem beträchtlichen präparativen Aufwand stehen jedoch nur bescheidene Ausbeuten gegenüber.

Da das zunächst am günstigsten erscheinende BJERRUMsche Verfahren sich in der Praxis als störanfällig und wenig reproduzierbar erwiesen hatte (40,111), wurde zunächst versucht, durch geeignete Modifizierung der CLEVESchen Methode zu annehmbaren Ausbeuten zu gelangen. Hier bot sich die Verwendung von reinem $K[Au(SCN)_4]$ an, das in wasserfreiem Ethanol gelöst zu beschleunigter Autoreduktion veranlaßt werden konnte. Hydrolyseprodukte des Dithiocyans waren unter diesen

Bedingungen nicht zu erwarten und das durch Polymerisation entstehende Parathiocyan sollte sich abfiltrieren lassen. Die Erwartungen wurden jedoch nur unvollkommen erfüllt. Zwar ließ sich durch Lichtausschluß die wegen der langen Reaktionsdauer (drei Tage) zu befürchtende Disproportionierung weitgehend unterbinden, doch erwies sich das nach Abfiltrieren des flockigen gelben Parathiocyan und Abziehen des Lösungsmittels erhaltene Produkt als unrein. Auch mehrmaliges Umkristallisieren mit den dabei in Kauf zu nehmenden Verlusten führte zu keinem zufriedenstellenden Reinheitsgrad. Die derart hartnäckigen und nicht zu entfernenden Begleiter des $K[Au(SCN)_2]$ sollen vorerst als Oligomere des in einem der ersten Reaktionsschritte abgespaltenen Dithiocyan interpretiert werden, wofür zwei Indizien sprechen: die Reaktionsdauer (s.O.) bis zur optisch erkennbaren Abscheidung von festem Parathiocyan ist außerordentlich hoch (nebenbei läßt dies auf reaktiven oder katalytischen Einfluß von Wasser bei der in wäßrigem Medium spontanen Polymerisation von $(SCN)_2$ schließen); ein Reaktionsweg über oligomere Vorstufen ist daher naheliegende Annahme. Ferner zeigt sich im UV-Spektrum des (verunreinigten) $K[Au(SCN)_2]$ eine starke Bande bei ca. 290 nm (40), die die bei etwas niedrigerer Wellenlänge auftretenden Banden des reinen $K[Au(SCN)_2]$ (s. Kap. 2.1.1.2.) maskiert und sinnvollerweise Übergängen derartiger Oligomerer zuzuordnen ist. Frühere Deutungen des UV-Spektrums (40) sind in dieser Hinsicht zu korrigieren.

Nachdem die Reindarstellung von $\text{K}[\text{Au}(\text{SCN})_2]$ auf dem geschilderten Weg nicht möglich war, wurde auf das Verfahren von BJERRUM zurückgegriffen, das schließlich nach geringfügiger, aber notwendiger Modifizierung und unter Anwendung optimierter Arbeitsmethoden und -geräte (s. experimenteller Teil) zu guten Ausbeuten führte.

2.1.1.2. UV-spektrometrische Untersuchung von $[\text{Au}(\text{SCN})_2]^-$

Die quadratisch planaren Halogen- und Pseudohalogenverbindungen des dreiwertigen Goldes wurden - wohl aus Symmetrie- und Stabilitätsgründen - bereits von einer ganzen Reihe von Autoren sehr eingehend UV-spektrometrisch untersucht (40,73,112-114). Basierend auf den experimentellen Befunden konnten mit zum Teil aufwendigen Verfahren (zur Methode s. etwa (115)) Orbitalreihenfolgen, -energien und -populationen sowie Atomladungen berechnet werden (116-118). Vergleichbare Arbeiten an Gold(I)-Verbindungen existieren kaum, wie überhaupt die Elektronenstruktur linearer zweifach koordinierter Komplexverbindungen bislang offenbar wenig Interesse fand. Eine der wenigen Ausnahmen hiervon bilden die Dicyanoaurate(I), deren UV-Spektren bekannt sind und an denen bereits mehrfach Berechnungen von Orbitalenergien u.ä. durchgeführt wurden (119-122). Eine qualitative Berücksichtigung der ausgeprägten π -Acceptorfähigkeit des Cyanidions macht bereits wahrscheinlich, daß die im UV-Spektrum auftretenden Absorptionsbanden nicht nur $\text{L} \rightarrow \text{M}$ -, sondern auch $\text{M} \rightarrow \text{L}$ -charge-transfer-Übergängen zuzuordnen sind (ein Ligandenfeldspektrum ist bei Gold(I)-Verbin-

dungen naturgemäß nicht möglich); dies konnte rechnerisch überzeugend erhärtet werden (119, 122).

Nach dem gleichen SCCC-MO-LCAO-Verfahren (self consistent charge and configuration), das zur Berechnung der Dicyanoaurate(I) diente, haben ZWANZIGER et al. unlängst die elektronischen Eigenschaften der Halogenoaurate(I) und des Bis-thiocyanatoaurats(I) untersucht (119,123). Zum Zeitpunkt der Rechnung stand den Autoren keinerlei experimentelles Material zur Verfügung, mit dessen Hilfe die hier nicht näher zu erläuternden Justierparameter $F\sigma$ und $F\pi$ (115,116) hätten adaptiert werden können; Diskrepanzen zwischen theoretischem und realem Befund waren also zu erwarten. Es schien nun sinnvoll, die experimentelle Lücke durch Aufnahme eines UV-Spektrums von $[\text{Au}(\text{SCN})_2]^-$ zu schließen, um berechnetes und beobachtetes Verhalten einander gegenüberstellen zu können.

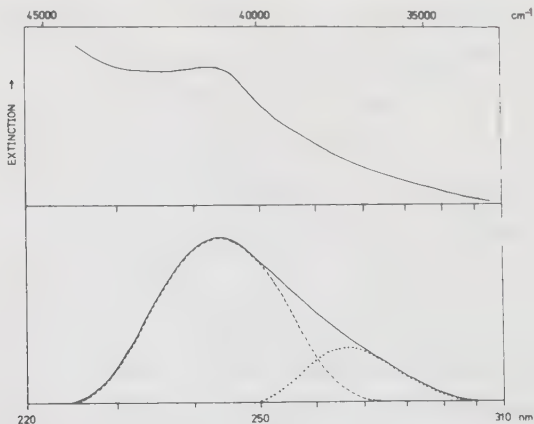


Abb. 1a): UV-Spektrum von $5 \cdot 10^{-4}$ M $\text{K}[\text{Au}(\text{SCN})_2]$ -Lösung
1b): Graphisch analysiertes Spektrum

Abb. 1a) zeigt das UV-Spektrum einer $5 \cdot 10^{-4}$ M wäßrigen $K[Au(SCN)_2]$ -Lösung. Um die Disproportionierungsreaktion (Gleichung (1)) zurückzudrängen, enthielt die Lösung zusätzlich $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l KSCN; gemessen wurde gegen $5 \cdot 10^{-3}$ M wäßrige KSCN-Lösung.

Zur besseren Verdeutlichung wurde in Abb. 1b) die nach Subtraktion des Untergrundes erhaltene Kurve vierfach erhöht gezeichnet und graphisch analysiert. Es resultieren zwei Banden bei $41,0 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ (244 nm) und $37,5 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ (267 nm) mit den für CT-Übergänge relativ niedrigen molaren Extinktionskoeffizienten von ca. $2,2 \cdot 10^3 \text{ l/mol} \cdot \text{cm}^{-1}$ und $0,7 \cdot 10^3 \text{ l/mol} \cdot \text{cm}^{-1}$. Der Grund für diese niedrigen Werte dürfte in der bereits mehrfach erwähnten Instabilität der Verbindung zu suchen sein, die trotz Zusatz von KSCN zur Lösung gemäß Gleichung (1) und/oder (2) reagiert; die hierauf zurückzuführende zeitabhängige Konzentrationsabnahme von $[Au(SCN)_2]^-$ tritt bei mehrmals hintereinander durchgeführten Messungen deutlich zutage.



Der starke Anstieg des Untergrundes in kurzweiliger Richtung läßt sich auf Streuung an sehr fein verteiltem metallischem Gold zurückführen. Nicht auszuschließen ist, daß erst durch die Bestrahlung via CT-Anregung die Redoxreaktion nach Gleichung (2) gegen den stabilisierenden Einfluß von freiem Thio- cyanat durchgesetzt wird.

Experimenteller und rechnerischer Befund sind in Tab. 2 einander gegenübergestellt. Bei viel gutem Willen läßt sich insofern qualitative Übereinstimmung konstatieren, als die Beobachtung eines Zweibandenspektrums der auf die Berechnung gegründeten Erwartung entspricht: Der dritte Übergang ist paritätsverboten, der vierte käme außerhalb des Meßbereiches zu liegen. Die Abweichung der berechneten von den gefundenen Werten ist jedoch so gravierend, daß den möglichen Ursachen hierfür kurz nachgegangen werden soll.

Tab. 2: Gemessene und berechnete UV-Absorptionen von $K[Au(SCN)_2]$ in wäßriger Lösung

Übergang	Absorptionsmaximum	
	berechnet (119)	gemessen
$\pi_g \rightarrow \pi_u$	$56,2 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ (178 nm)	$37,5 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ (267 nm)
$\sigma_g^+ \rightarrow \pi_u$	$58,8 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ (170 nm)	$41,0 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ (244 nm)
$\pi_u \rightarrow \pi_u$	$64,1 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ (156 nm)	
$\delta_g \rightarrow \pi_u$	$65,7 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ (152 nm)	

Einige Ungenauigkeiten gelangen unvermeidbar dadurch in die Rechnung, daß experimentelle Daten als notwendige Ausgangspunkte vollkommen fehlten (gewöhnlich werden an einer oder mehreren UV-Banden die Justierparameter F_g und F_π adaptiert und mit Hilfe der so gewonnenen Werte weitere Übergänge

berechnet). Die Autoren behelfen sich damit, daß sie die am $[\text{Au}(\text{SCN})_4]^-$ gewonnenen Parameter einschließlich der dort angenommenen Atomabstände auf das $[\text{Au}(\text{SCN})_2]^-$ übertrugen, was offensichtlich eine sehr grobe Näherung darstellt; am Beispielpaar $[\text{Au}(\text{CN})_2]^- / [\text{Au}(\text{CN})_4]^-$ haben die Verfasser dies selbst demonstriert: Während gemessenes und berechnetes UV-Spektrum im Fall des $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ befriedigend übereinstimmen, führt die Übertragung des zugrundeliegenden Parametersatzes auf die Berechnung der Gold(III)-Verbindung zu einem vom Experiment erheblich abweichenden Ergebnis. Der rechnerischen Vorhersage einer Bande bei ca. $35,5 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ (282 nm) steht als Befund das völlige Fehlen einer Absorption bis $54,0 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ (185 nm) gegenüber.

Aus den angegebenen Symmetrierassen (s.Tab.2) geht ferner hervor, daß ZWANZIGER et al. den Bindungswinkel Au-S-C nicht berücksichtigt und für $[\text{Au}(\text{SCN})_2]^-$ völlig linearen Bau (Symmetrie $D_{\infty h}$) angenommen haben. Auch dies dürfte zu erheblichen Verfälschungen des Resultats führen, wie man am Beispiel des $[\text{Au}(\text{SCN})_4]^-$ ablesen kann: Hier ist das UV-Spektrum bekannt und Adaption der Justierparameter war möglich, dennoch weichen die berechneten Werte um bis zu 20% von den gemessenen ab (119), wohl aufgrund der Tatsache, daß zu stark vereinfachend D_{4h} -Symmetrie ($\angle \text{Au-S-C} = 180^\circ$) angenommen worden war.

Genauere Berechnungen an Gold(I)-Komplexverbindungen sollten berücksichtigen, daß die Spin-Bahn-Kopplung im Goldatom bereits eine beträchtliche Größenordnung erreicht

($\zeta_{5d} = 5100 \text{ cm}^{-1}$ (122)). Angeregte Zustände spalten nun nochmals merklich auf, was unter anderem dazu führt, daß eigentlich spin-verbotene Übergänge an Intensität gewinnen. Bei hoher Spin-Bahn-Kopplung kann sich dies in Bandenverbreiterung bis hin zu separaten Bandensystemen manifestieren, worauf die immer noch erheblichen Halbwertsbreiten der aufgelösten Einzelbanden im UV-Spektrum von $[\text{Au}(\text{SCN})_2]^-$ zurückgeführt werden können.

2.1.1.3. Schwingungsspektrometrische Untersuchung von $\text{K}[\text{Au}(\text{SCN})_2]$ und $\text{Na}[\text{Au}(\text{SCN})_2]$

Für das komplexe Anion $[\text{Au}(\text{SCN})_2]^-$ kann wegen der auf der Hand liegenden ds-Hybridisierung (s. 1.3.2.2.) 180° -Anordnung der Liganden vorausgesetzt werden. Bei Koordination über das Schwefelatom kommen als mögliche Punktsymmetrien C_{2h} (koplanare Anordnung aller Atome) oder C_2 (Liganden gegenläufig aus der Ebene gedreht) in Frage. Grundsätzlich sollten diese Möglichkeiten auch bei N-Koordination gelten, doch findet man in den meisten bisher bekannten Fällen die Symmetrie $\text{D}_{\infty h}$ (lineare Anordnung aller Atome) (124).

Daß S-Koordination vorliegt - dies sei vorwegnehmend festgestellt - geht aus der Analyse der Metall-Ligand-Valenzschwingungen hervor; zusätzlich können als Beurteilungskriterien für die Art der Bindung die Lage der CN-Gruppenfrequenz sowie vor allem die Frequenzlage der S-C-Valenzschwingung herangezogen werden (125), was später noch erläutert

werden soll. Im übrigen deckt sich die Tatsache, daß die Metall-Ligand-Bindung über das Schwefelatom erfolgt, völlig mit der auf die PEARSONSche HSAB-Theorie gegründeten Erwartung, wie dies auch im Fall des $[\text{Au}(\text{SCN})_4]^-$ festgestellt werden konnte (40,74).

Die für das Anion $[\text{Au}(\text{SCN})_2]^-$ möglichen 15 Normalschwingungen klassifizieren sich - ermittelt nach HERZBERG (126) - wie folgt:

$$C_{2h}: \Gamma = 5 A_g (R) + 3 A_u (IR) + 1 B_g (R) + 6 B_u (IR)$$

$$C_2: \Gamma = 8 A (IR,R) + 7 B (IR,R)$$

Der Zusammenhang zwischen beiden Symmetrien geht aus einem einfachen Korrelationsdiagramm hervor:

C_{2h}		C_2
5 A_g	—	8 A
1 B_g	—	7 B
3 A_u	—	
6 B_u	—	

Die Form der Normalschwingungen ist in Abb. 2 qualitativ wiedergegeben (unter C_{2h} -Symmetrie sind Zeichen- und Molekülebene identisch, unter C_2 -Symmetrie sind die Abbildungen als Projektion in die Zeichenebene aufzufassen). Schwingungen verwandter Genese wurden nebeneinander, Schwingungen gleicher Symmetrierassen untereinander gezeichnet.

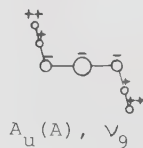
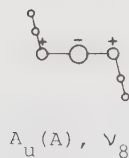
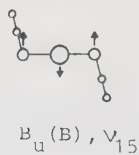
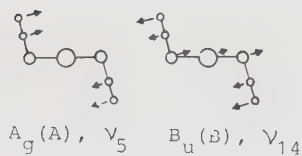
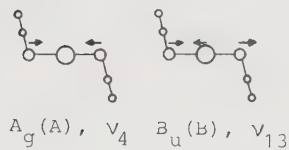
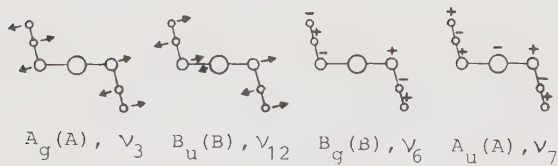
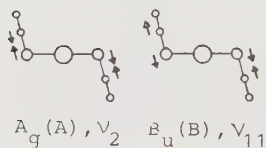
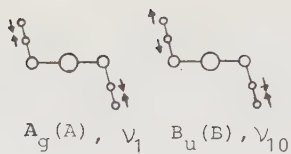


Abb. 2: Normalschwingungen des
Komplexanions $[Au(SCN)_2]^-$

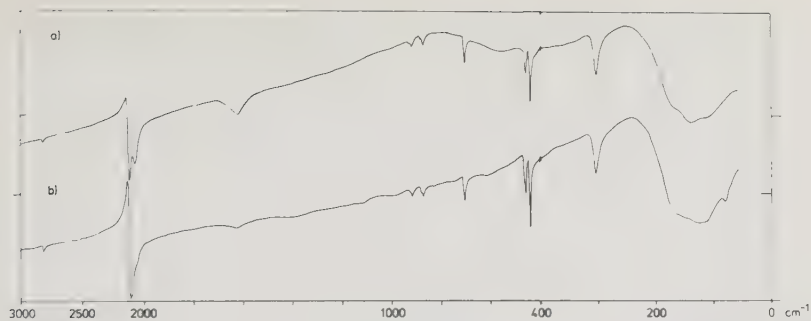


Abb. 3: IR-Spektrum von a) Na[Au(SCN)₂], b) K[Au(SCN)₂]

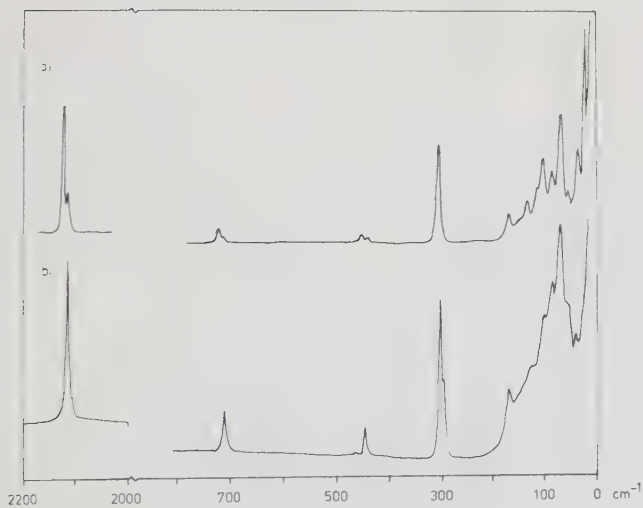


Abb. 4: Raman-Spektrum von a) Na[Au(SCN)₂]
b) K[Au(SCN)₂]

Zur schwingungsspektrometrischen Untersuchung von Thiocyanatverbindungen existiert zuverlässige Literatur (40,74,127), so daß sich die in Tab. 3 getroffene Zuordnung für den Bereich $> 200 \text{ cm}^{-1}$ als weitgehend unproblematisch erweist.

Tab. 3: Schwingungsfrequenzen (in cm^{-1}) von $\text{K}[\text{Au}(\text{SCN})_2]$ und $\text{Na}[\text{Au}(\text{SCN})_2]$

$\text{K}[\text{Au}(\text{SCN})_2]$		$\text{Na}[\text{Au}(\text{SCN})_2]$		Zuordnungen *)
IR	Raman	IR	Raman	
2820w		2820w		$\nu_1 + \nu_{11}, \nu_{10} + \nu_2$ u.ä.
2113st 2060m,sh	2116st	2117st 2066st	2124st 2116m	$\nu(\text{C-N}): \nu_1, \nu_{10}$
919w 884vw 874w		930vw 920w 886vw 874w		z.B. $\nu_3 + \nu_{12}$ $\nu_3 + \nu_6$ u.ä.
707m	709m	706m	720w, 711vw	$\nu(\text{S-C}): \nu_2, \nu_{11}$
463,458m 439st	460vw 439mw	461,458m 439st	453vw 439vw	z.B. ν_3, ν_{12}
303m	301st 293m	302m	306st 297w,sh	$\nu(\text{Au-S})$
170st 123vst 72	171mw 140vw 124, 97w 85m 70st 53, 37	172st 138vst 105st	171m 149vw, 136m 116w, 107m 90m 74st 60, 41, 28	ν_5, ν_{14} $\delta(\text{S-Au-S}): \nu_{15}$ $\delta(\text{S-Au-S}): \nu_8$

*) Bezeichnungen gemäß Abb. 2

Die Abkürzungen bedeuten: w schwach, m mittel, st stark,
v sehr, sh Schulter

Da die Strukturen der Thiocyanatoaurate(I) unbekannt sind (auswertbare Pulverdiagramme ließen sich wegen der Röntgenempfindlichkeit nur schwer, Einkristalle aufgrund der Disproportionierungstendenz überhaupt nicht herstellen (111)), wurde auf eine gründliche Analyse des Gitterschwingungsbereiches ($< 150 \text{ cm}^{-1}$) verzichtet; Zuordnungsversuche müßten hier notwendigerweise spekulativen Charakter tragen. Im folgenden seien die schwingungsspektrometrischen Befunde kurz kommentiert (s. hierzu Abb. 3 und 4).

Daß bei S-Koordination der Liganden die Frequenz der C-N-Valenzschwingung - verglichen mit freiem SCN^- - zunimmt, die Frequenz der S-C-Valenzschwingung dagegen absinkt, gehört zu den oben erwähnten Entscheidungskriterien über die Art der Koordination. Aufgrund einfacher Mesomeriebetrachtungen mit Hilfe der folgenden Formulierungen wird dieses Verhalten plausibel; die Änderung der Bindungsgrade beim Übergang vom freien zum S-gebundenen Thiocyanat muß zu den geschilderten schwingungsspektrometrischen Konsequenzen führen.



Die Verschiebung der SCN-Deformationsschwingungsfrequenzen zu niedrigeren Wellenzahlen als im freien Ion erklärt sich durch die Massenabhängigkeit der Schwingung: Koordination

des Schwefelatoms an Gold führt zu dem gleichen Effekt wie Substitution von Schwefel durch ein schwereres Atom; die somit höhere "effektive" Masse hat niedrigere Anregungsenergie der Schwingung zur Folge.

Das Gebiet der Au-S-Valenzschwingungen verdient nähere Beachtung. In aller Regel - es gibt nahezu keine Ausnahmen - findet man für lineare dreiatomige Moleküle vom Typ AB_2 , daß $\nu_s < \nu_{as}$ ist (124,125). Diese Regel sollte auch für die zentrale AuS_2 -Einheit gelten, doch zeigt sich, daß beide Valenzschwingungen hier praktisch zusammenfallen (die bei höherer Auflösung im RAMAN-Spektrum erkennbare Aufspaltung dürfte auf Korrelationskopplung zurückzuführen sein).

Die auf den ersten Blick nicht plausible Verhaltensanomalie findet eine mögliche Erklärung im Zusammenwirken verschiedener Kopplungseffekte. Die symmetrische Au-S-Valenzschwingung ν_4 (A_g) kann mit ν_3 und ν_5 , die antisymmetrische Valenzschwingung ν_{13} (B_u) mit ν_{12} und ν_{14} koppeln; dies führt zu Annäherung der Schwingungsenergien von ν_4 und ν_{13} und letztlich offenbar zu deren beobachteten Nivellierung.

In den Spektren der beiden Verbindungen $Na[Au(SCN)_2]$ und $K[Au(SCN)_2]$ treten auch außerhalb des Gitterschwingungsreiches einige signifikante Unterschiede auf, was vor allem für die Ramanspektren gilt. Während $K[Au(SCN)_2]$ im IR- und Ramanspektrum jeweils eine scharfe C-N- und S-C-Valenzschwingungsbande zeigt, ist bei der Natriumverbindung deutliche

Aufspaltung beider Banden festzustellen. Man kann zur Erklärung Korrelationskopplungen in der Elementarzelle heranziehen, doch wäre auch "innere" Wechselwirkung im Komplexion denkbar: Werden beide Liganden um die S-Au-S-Achse gegenläufig verdreht, so können sich wegen der Annäherung der beiden CN-Gruppen ligandeninterne Schwingungen gegenseitig beeinflussen; gleichphasige und gegenphasige C-N- oder S-C-Valenzschwingung sollten sich dann in den Frequenzen deutlich unterscheiden, wie es nun in der Tat für das $\text{Na}[\text{Au}(\text{SCN})_2]$ zutrifft. Mit aller Vorsicht kann daraus der Schluß gezogen werden, daß in der Natriumverbindung das komplexe Anion weiter von C_{2h} -Symmetrie entfernt ist als in der Kaliumverbindung; diese Folgerung ist jedoch keineswegs zwingend und läßt andere Deutungsmöglichkeiten - Korrelationskopplung - offen.

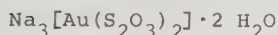
Im Bereich der SCN-Deformationsschwingungen zeigen die Spektren beider Substanzen nur geringfügige Abweichungen. Hier sei die Übereinstimmung betont: In beiden Verbindungen ist die zweifache Entartung der Deformationsschwingung des freien Ions aufgehoben; die erwartungsgemäß auftretenden zwei Banden spalten ihrerseits je zweifach auf, was sich wegen Verdopplung des Bandenabstands besonders gut an der 1. Oberschwingung im IR-Spektrum erkennen läßt. Diese "Feinaufspaltung" dürfte auf Korrelationseffekte zurückzuführen sein, während die Aufspaltung der Grundschiebungen auf der Inäquivalenz von "in-plane"- und "out-of-plane"-Deformationsschwingung beruht. Eine detaillierte Zuordnung der Banden zu den verschiedenen Deformationsschwingungen ist hier nicht möglich,

da die Umgebung der Thiocyanatliganden im Kristall unbekannt ist.

Während die für beide Verbindungen lage- und konturgleiche Bande bei 170 cm^{-1} (FIR) bzw. 171 cm^{-1} (Raman) einigermaßen plausibel der Deformationsschwingung ν_5 (A_g) zugeordnet werden kann, gestaltet sich die Situation für die S-Au-S-Deformationsschwingungen ν_8 (A_u) und ν_{15} (B_u) unübersichtlicher. Durch Vergleich mit den analog gebauten Verbindungen HgCl_2 , HgBr_2 (128), $[\text{AuCl}_2]^-$ und $[\text{AuBr}_2]^-$ (129) kann jedoch unter Berücksichtigung einer modifizierten Massenabhängigkeit der Schwingungen der in Frage kommende Frequenzbereich auf das Gebiet etwa zwischen 60 cm^{-1} und 100 cm^{-1} eingegrenzt werden. Versuchsweise soll die Bande bei 70 cm^{-1} (Kaliumverbindung) bzw. 74 cm^{-1} (Natriumverbindung) der Schwingung ν_8 , die Bande bei 85 cm^{-1} (Kaliumverbindung) bzw. 90 cm^{-1} (Natriumverbindung) der Schwingung ν_{15} zugeordnet werden.

Abschließend sei betont, daß derartige Zuordnungen - dies gilt auch für die weiter oben angestellten Überlegungen zur Anionengeometrie - vorläufigen Charakter tragen müssen. Für die Frequenzlage der Deformationsschwingungen ist die gesamte kristallographische Umgebung mitverantwortlich, so daß zuverlässige Aussagen nur bei bekannter Kristallstruktur möglich sind.

2.1.2. Trinatrium-bis(thiosulfato)aurat(I)-dihydrat



$\text{Na}_3[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ist eine der stabilsten Gold(I)-Komplexverbindungen. Es überrascht daher nicht, daß vergleichsweise umfangreiche Untersuchungen an ihr vorgenommen wurden, zumal sie aufgrund ihrer ausreichenden Beständigkeit in wäßriger Lösung seit langem auf medizinischem Gebiet verwendet wird ("Goldtherapie" der Arthritis, s. Kap. 1.1.). Dieser Interessenlage entspricht es, daß der Schwerpunkt der bisherigen Arbeiten im physiologisch-chemischen Bereich auszuma-chen ist. Ende der vierziger Jahre wurden Gitterkonstanten und Raumgruppe bestimmt (78); das erneut aufgekommene Interesse an der Verbindung dokumentiert sich in der von zwei Arbeitskreisen unabhängig voneinander durchgeführten kompletten Röntgenstrukturanalyse (79,80).

2.1.2.1. Darstellung der Verbindung

Im Gegensatz zu den Thiocyanatoauraten(I) gestaltet sich die Darstellung von Bis(thiosulfato)aurat(I) unproblematisch. Es existiert eine Reihe ausgearbeiteter Vorschriften (130), die sich in der Regel nur graduell unterscheiden, zu guten Ausbeuten führen (85 - 90%) und letztlich auf die in der folgenden Gleichung wiedergegebene Reaktion zwischen Tetrachloroaurat(III) und Thiosulfat hinauslaufen:



Durch Ausfällen mit 96%igem Ethanol isoliert man das Produkt, das durch Auflösen in 50%igem Ethanol und Wiederausfällen gereinigt werden kann.

Deutlich höhere Ausbeuten (> 95%) lassen sich erzielen, wenn man bei der Darstellung von geeigneten Gold(I)-Verbindungen ausgeht. Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten hochreinen Präparate wurden dementsprechend durch Umsetzung von Diiodaurat(I) mit stöchiometrischen Mengen Thiosulfat gewonnen (131).

2.1.2.2. Schwingungsspektrometrische Untersuchung

Die schwingungsspektrometrische Untersuchung von Thiosulfatkomplexen war in der Vergangenheit wesentlich von dem Aspekt bestimmt, möglichst verlässliche Kriterien zur Beurteilung der Bindungsverhältnisse in den betrachteten Komplexverbindungen zu entwickeln (81). Thiosulfat kann in verschiedenster Weise koordinieren: über S und/oder O, als einzähniger oder mehrzähniger Ligand, an eines oder zwei Zentren (verbrückend) gebunden (81); je nach Art der Koordination werden Mesomerie, Bindungsgrade und damit die Kraftkonstanten im Liganden sich ändern, was sich in den Valenz- und Deformationsschwingungsbereichen signifikant bemerkbar machen sollte. Es wäre sinnvoll, die zum Teil grobgefaßten spektrometrischen Entscheidungskriterien zur Art der Bindung zwischen Zentralatom und Thiosulfat (81) an möglichst vielen strukturell bekannten Verbindungen zu überprüfen und zu verfeinern. Die folgende Untersuchung soll hierzu einen Beitrag liefern.

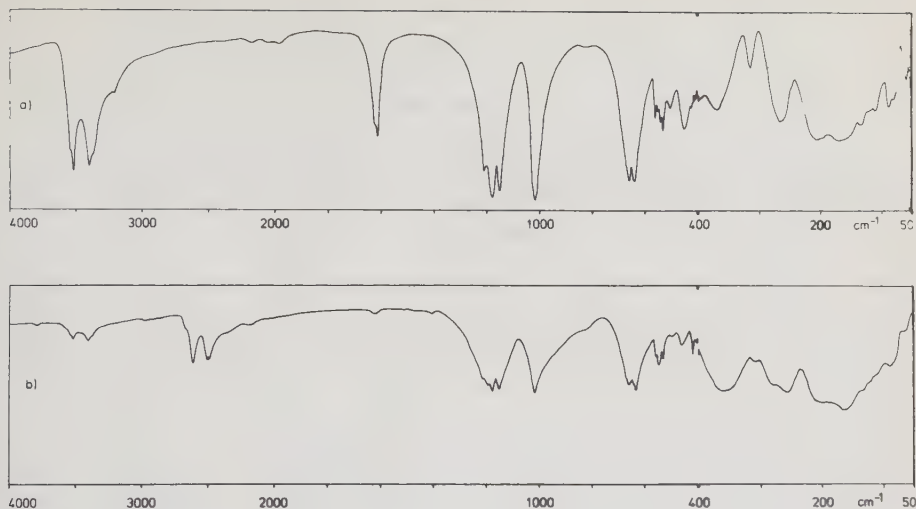


Abb. 5: IR-Spektrum von a) $\text{Na}_3[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
 b) $\text{Na}_3[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2] \cdot 2 \text{D}_2\text{O}$

Über die eben geschilderte Zweckbestimmung hinaus fanden Thiosulfatkomplexverbindungen kaum spektrometrisches Interesse. Von wenigen Ausnahmen abgesehen (44,132,133) wurden die Schwingungsbanden im Gebiet $< 400 \text{ cm}^{-1}$ allenfalls registriert, Zuordnungsvorschläge unterblieben gewöhnlich. Vor diesem Hintergrund lückenhafter spektrometrischer Arbeiten war es zunächst erforderlich, komplette Schwingungsspektren des $\text{Na}_3[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ zu registrieren. Die gemessenen Bereiche der Festkörperspektren (Abb. 5a) u. 6a)) erstrecken sich von $20 - 3700 \text{ cm}^{-1}$ (Raman) bzw. $50 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ (FIR,IR). Zur Identifizierung von Librations- und Translationsschwingungen der Kristallwassermoleküle wurden Spektren der Verbin-

dung $\text{Na}_3[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2] \cdot 2 \text{D}_2\text{O}$ aufgenommen (Abb. 5b) u. 6b))
(die Isotypie/Isomorphie beider Substanzen konnte mittels
Guinier-Aufnahmen bestätigt werden). Zur Absicherung
der getroffenen Zuordnungen erwiesen sich ferner Lösungs-
Ramanspektren für den interessierenden Bereich von ca.
 $100 - 1400 \text{ cm}^{-1}$ als unerlässlich.

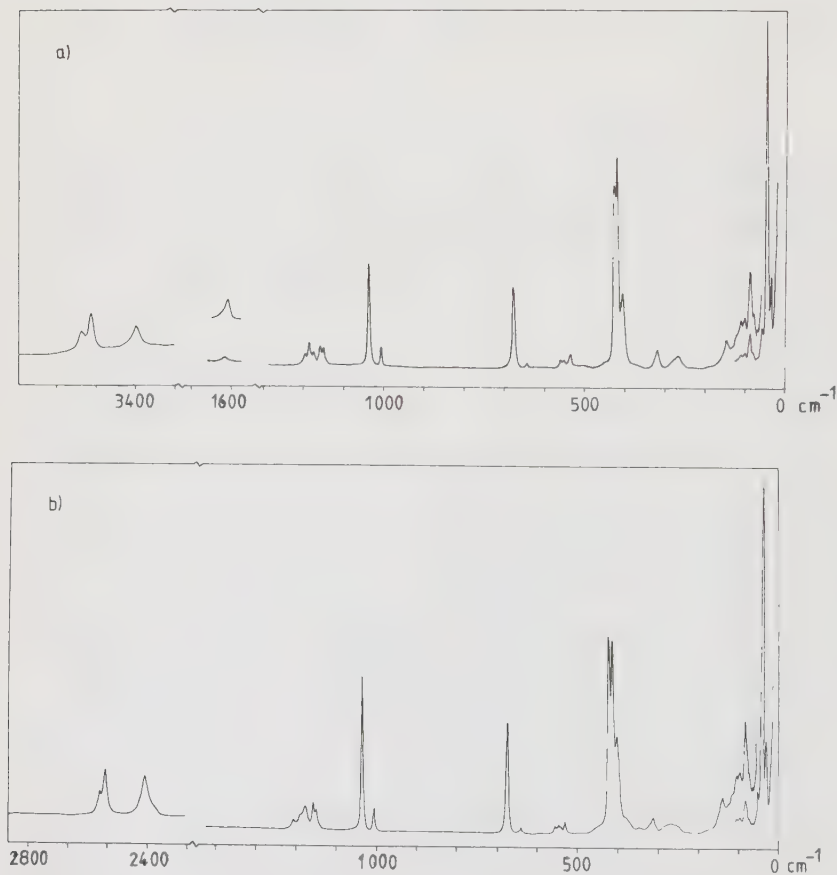


Abb. 6: Raman-Spektrum von a) $\text{Na}_3[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_3] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

b) $\text{Na}_3[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_3] \cdot 2 \text{D}_2\text{O}$

Tab.4: Schwingungsspektrometrische Daten aus den Festkörperspektren von $\text{Na}_3[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_3[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2] \cdot 2 \text{D}_2\text{O}$ und $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (H_2O -, HDO -, D_2O -Librations- und Translationsschwingungen (s.Tab. 5))

$\text{Na}_3[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$		$\text{Na}_3[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2] \cdot 2 \text{D}_2\text{O}$		$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$		Zuordnung
IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	
		3782 vw				
3540 st	3541 w	3540 w				$\nu_1, \nu_3 (\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$
3515 st	3515 w	3515 w				
3306 st	3400 w	3400 w				
3363 st		3365 w				
3200 m						$2 \nu_2 (\text{H}_2\text{O})$
		2660 st	2623 m			$\nu_1, \nu_3 (\text{D}_2\text{O})$
		2608 st	2608 m			
		2502 st	2507 m			
		2468 st	2479 w			
2170 vw		2170 vw		2280 w		Überschwingungen von $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$
2055 vw				2140 m		
1983 vw				2020 w		
1626 st	1628 vw	1620 w				$\nu_2 (\text{H}_2\text{O})$
1614 st	1618 vw					
		1400 vw				$\nu_2 (\text{HDO})$
1210 st	1198 w	1210 st	1206 w			ν_{as} bzw. $\nu_e (\text{SO}_3^-)$
1179 vst	1188 w	1176 st	1190 w		1159 m	
1152 st	1177 w	1151 st	1159 w			
	1161, 1151 w		1152 w	1132*	1137 m, 1124 vw	
		1193 vst	1181 w			$\nu_2 (\text{D}_2\text{O})$
1019 vst	1037 st	1017 vst	1038 st	1002*	1003 st	$\nu_8 (\text{SO}_3^-)$
825 w	1007 w		1006 w			
		812 w		870 vw		$2 \nu (\text{S-S})$
670 st	677 st	670 st	676 st	658*	674	$\delta_s (\text{SO}_3^-)$
659 st		658 st				
639 st	643 vw	633 vst	641 vw			
560 m	558 vw	558 m	557 vw	536*	561 m	δ_{as} bzw. $\delta_e (\text{SO}_3^-)$
549 w	551 vw		550 vw			
539 m		545 m	543 vw		540 m	
529 m	534 w	529 m	533 w			
422 w	424 st		426 st	447*	454 st	$\nu (\text{S-S})$
416 vw	418 st	417 w	416 st			
408 vw		403 vw	404 m			$\rho (\text{S-SO}_3^-)$
398 vw						$\rho (\text{S-SO}_3^-)$
370 w	374 vw	365 w	380 w	335*	367, 369 m	
317 m	317 m	310 w	314 m			
264 st	262 vw	260 m	263 w			
	265 m	260 st	269 m			$\nu (\text{Au-S})$
200 st		200 st				
172 st		170 st				
155, 145	150, 145	170	107		154, 132 121, 103	
		103, 105	103, 105		78, 50	

* Durchschnittswerte für freies $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ nach GABRIELI (134)

Die Schwingungsbanden der Festkörperspektren und ihre Zuordnung finden sich in Tab. 4, die Werte aus dem Lösungs-Ramanspektrum wurden in Tab. 5 den von ZÜRBIG (44) und SENDELBECK (133) an weiteren Thiosulfatverbindungen erhaltenen Ergebnissen gegenübergestellt.

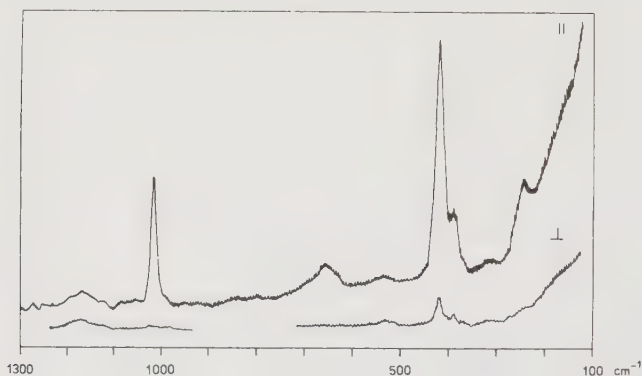


Abb. 7: Lösungs-Ramanspektrum von $\text{Na}_3[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$

Tab 5: Schwingungsspektrometrische Daten (in cm^{-1}) aus Lösungs-Ramanspektren von Thiosulfatokomplexen

$[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$	$[\text{C}(\text{HgS}_2\text{O}_3)_4]^{4-} *$	$[\text{Hg}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{4-} **$	Zuordnungen
1170, dep.	1189	1170	$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3)$
1021, pol.	1018	1020	$\nu_{\text{s}}(\text{SO}_3)$
657, pol.	654	656	$\delta_{\text{s}}(\text{SO}_3)$
534, dep.	532	539	$\delta_{\text{as}}(\text{SO}_3)$
425, pol.	412	420	$\nu(\text{S-S})$
392, pol.	379	363	$\rho(\text{S-SO}_3)$
320, dep.			"in plane"
			$\rho(\text{S-SO}_3)$
248, pol.	251	226	"out of plane"
			$\nu(\text{M-S})$

*) Meßwerte von SENDELBECK (133), **) Meßwerte von ZÜRBIG (44)

Wegen der hohen Anzahl von Atomen in der Elementarzelle ($Z = 4$, $N = 80$) bei gleichzeitig niedriger Symmetrie (Raumgruppe $P2_{1/c}$) (79,80), wurde auf eine Einheitszellengruppenanalyse verzichtet. Sowohl in Lösung als auch im Kristallverband liegt 180° -Anordnung der Liganden vor, wobei die SO_3 -Gruppen im Festkörper nicht in einer Ebene liegen, sondern einen Diederwinkel von 67° bilden (80) (genauer gesagt wird dieser Winkel von den Ebenen S^1-S^2 -Au und $Au-S^3-S^4$ eingeschlossen). Bei entsprechender Einstellung der frei um die S-S-Bindung drehbaren SO_3 -Gruppen resultiert so für das Komplexanion eine Maximalsymmetrie von C_2 . Die 27 möglichen Normalschwingungen klassifizieren sich - ermittelt nach HERZBERG (126) - wie folgt:

$$\Gamma = 14 A \text{ (IR, R)} + 13 B \text{ (IR, R)}$$

Die Schwingungsformen leiten sich von denen des freien Thio-sulfations ab, die daher in Abb. 8 wiedergegeben sind. Bei S-Koordination reduziert sich die Symmetrie von C_{3v} (freies Ion) auf maximal C_s , die Entartung der Schwingungen ν_4 , ν_5 und ν_6 wird dann aufgehoben.

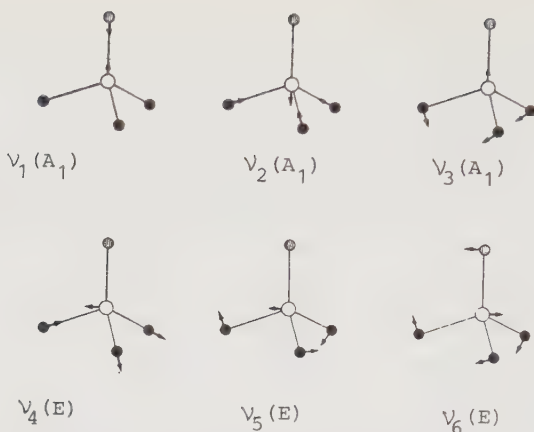


Abb. 8: Die Normalschwingungen des Thiosulfations
(nach SIEBERT (125))

Wie aus mesomeren Formeln hervorgeht, liegen im freien Ion die Bindungsgrade aller Bindungen nahe bei 1,5; bei Koordination über das Schwefelatom sinkt der S-S-Bindungsgrad auf einen Wert nahe 1,0, während der S-O-Bindungsgrad auf einen Wert zwischen 1,5 und 1,66 steigen soll (da aufgrund der Röntgenstrukturanalysen (79,80) S-Koordination sichergestellt ist, können andere Bindungsmöglichkeiten außer Betracht bleiben). Die Änderung des Bindungscharakters beim Übergang vom freien zum komplex gebundenen Ion sollte Frequenzverschiebungen der S-O-Valenzschwingungen zu höheren, der S-S-Valenzschwingungen zu niedrigeren Werten als im freien Ion zur Folge haben. In der Tat wird die Erwartung vollständig erfüllt: Mit einem Frequenzanstieg von ca. 20 cm^{-1} ($\nu_{\text{S}}\text{SO}_3$) bzw. 40 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}}\text{SO}_3$) und einer Frequenzabnahme von $\nu(\text{S-S})$ um ebenfalls ca. 20 cm^{-1} sind die Änderungen gegenüber den Schwingungen des freien Ions beträchtlich. Ähnlich signifikante Frequenzverschiebungen

wurden an den im Arbeitskreis BREITINGER untersuchten Komplex-Anionen $[\text{Hg}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{4-}$ (44) und $[\text{C}(\text{HgS}_2\text{O}_3)_4]^{4-}$ (133) festgestellt (s.Tab. 5), was für sich allein schon den Schluß erlaubt, daß auch dort S-Koordination der Thiosulfationen vorliegt (zusätzlich konnte in beiden Fällen die Hg-S-Valenzschwingung zugeordnet werden). Schließlich entsprechen die von GABELICA gefundenen Frequenzlagen der S-O- und S-S-Valenzschwingungen von S-koordinierten Thiosulfatverbindungen (132) hinsichtlich Art und Größe der Frequenzverschiebung völlig dem hier geschilderten Ergebnis.

Die Entartung von $\nu_e(\text{SO}_3)$ des freien Ions wird, wie schon erwähnt, bei Koordination aufgehoben. Da die Elementarzelle der Goldverbindung vier Formeleinheiten enthält (79,80), fordert die Theorie Aufspaltung in jeweils acht IR- und Raman-aktive Komponenten. Diese Aufspaltung ist jedoch in einem Wellenzahlenbereich von nur etwa $80\text{-}100\text{ cm}^{-1}$ angesiedelt, so daß von vornherein mit zufälligen Entartungen gerechnet werden muß. Demgemäß findet man im IR-Spektrum zwischen 1120 cm^{-1} und 1230 cm^{-1} nur drei, im Raman-Spektrum zwischen 1130 cm^{-1} und 1210 cm^{-1} immerhin fünf gut aufgelöste Einzelbanden. Ähnliches gilt für die deuterierte Verbindung, wobei sich dort aber wegen Überlagerung mit $\nu_2(\text{D}_2\text{O})$ die Anzahl der im Raman-Spektrum identifizierbaren Banden vermindert (s. Tab. 4).

Im Bereich der symmetrischen S-O-Valenzschwingungen besteht Diskrepanz zwischen IR- und Raman-Spektrum. Einer einzigen

starken IR-Bande bei 1019 cm^{-1} (1017 cm^{-1} bei der deuterierten Verbindung) stehen zwei Raman-Banden bei 1037 cm^{-1} (1038 cm^{-1} : D_2O) und 1007 cm^{-1} (1006 cm^{-1}) gegenüber, von denen die höherfrequente wesentlich intensitätsstärker ist als die niederfrequente. Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten liegt in Korrelationskopplungen der Schwingungsmoden in der Einheitszelle. Die höchstfrequente Bande mit hoher Raman-Intensität wäre somit der In-Phase-Schwingung sämtlicher durch das Inversionszentrum miteinander korrelierten SO_3 -Gruppen zuzuordnen, die Bande mit hoher IR-Intensität der entsprechenden Gegenphaseschwingung. Paarweises In-Phase- und Gegenphaseschwingen gäbe Anlaß zu einer dritten Bande, die im Raman-Spektrum in der Tat zu lokalisieren ist (1007 cm^{-1} bzw. 1006 cm^{-1}), im IR-Spektrum dagegen in die niederfrequente Flanke der Bande bei 1019 cm^{-1} (1017 cm^{-1}) fällt und deren Asymmetrie verursacht.

Grundsätzlich kann eine wie hier im Raman-Spektrum beobachtete Aufspaltung der symmetrischen S-O-Valenzschwingung auch auf den Einfluß von Wasserstoffbrücken zurückgehen, der sich dann allerdings auch im IR-Spektrum zeigen sollte. H-Brücken sind, wie einige niedrige O-(H)-O-Abstände von $275,1\text{ pm}$ bis $294,0\text{ pm}$ belegen (80), in der Tat vorhanden. Die aus einzelnen H-Brücken resultierende notwendige Inäquivalenz der S-O-Abstände in den SO_3 -Gruppierungen geht aus den Röntgenstrukturanalysen jedoch nicht eindeutig hervor. BAGGIO und BAGGIO (79) finden zwar jeweils zwei kürzere und einen längeren S-O-Abstand pro SO_3 -Gruppe, in der neueren Arbeit von

ZALKIN et al. jedoch (80), die sich überdies durch einen kleineren R-Wert auszeichnet, werden keine über die Standardabweichungen hinausgehenden Unterschiede bei den S-O-Abständen festgestellt. Zur Überprüfung des Sachverhalts bot sich thermische Entfernung des Kristallwassers an, wobei allerdings nicht auszuschließen war, daß durch Strukturumwandlung und veränderte Umgebungseffekte der Bereich der S-O-Valenzschwingungen in unkontrollierter Weise beeinflusst werden könnte. Offenbar war dies der Fall, denn bei der erforderlichen Temperatur von ca. 180°C (der Wert wurde aus DTA/TGA-Messungen entnommen), färbte sich die Substanz zunehmend dunkler braun. Trotz offenkundiger partieller Zersetzung blieben im Ramanspektrum der in kurzen Zeitabständen untersuchten Proben Lage und geschilderte Aufspaltung von $\nu_s(\text{SO}_3)$ so lange konstant, bis aufgrund der zersetzungsbedingt stark angestiegenen Eigenabsorption der zuletzt braunschwarzen Substanz kein Spektrum mehr registriert werden konnte.

Am Zersetzungs Vorgang ist unter den geschilderten Bedingungen sicherlich eine Redoxreaktion zwischen $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ und Au^+ beteiligt, die zu elementarem Gold und vermutlich $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ führt. Dies folgt aus dem Auftreten einer neuen, an Intensität während des Vorganges allmählich zunehmenden Bande bei 433 cm^{-1} (Raman), die einer Schwefelkette zugeordnet werden kann, wie sie etwa im Tetrathionat vorliegt (135). Die Möglichkeit einer Bildung von freiem Thiosulfat scheidet aus, da die bei etwa 1000 cm^{-1} zu suchende $\nu_s(\text{SO}_3)$ nicht gefunden wird.

Im Zusammenhang mit den S-O-Valenzschwingungen soll als Nebenaspekt nicht unerwähnt bleiben, daß vor einiger Zeit GILLESPIE und ROBINSON (136) und später NYBERG und LARSSON (137) versucht haben, S-O-Bindungsabstände und -Valenzfrequenzen von - hauptsächlich - SO_3 -Gruppierungen zueinander in Beziehung zu setzen. Hierzu wurden die Mittelwerte der jeweiligen S-O-Valenzschwingungen gegen die röntgenographisch gefundenen S-O-Abstände aufgetragen. Die Abstands-Frequenz-Korrelation wird dann durch eine Gerade beschrieben, was besonders augenfällig in der durch HAEGLER (138) aktualisierten und bereinigten Variante des Diagramms zutage tritt. Sowohl das freie Thiosulfation als auch das an Gold(I) koordinierte Thiosulfat fügen sich mit ihrem Abstands-Frequenz-Verhältnis bruchlos in das Diagramm ein.

Der Bereich der Deformationsschwingungen $\delta_s(\text{SO}_3)$ und $\delta_{as}(\text{SO}_3)$ von koordiniertem Thiosulfat trägt im allgemeinen zur Diskussion der Bindungsverhältnisse in Thiosulfatokomplexen wenig bei und wurde daher bislang entsprechend wenig gewürdigt. Auf der Grundlage der bisher vorliegenden Daten (81,132) lassen sich keine für die Art der Koordination charakteristischen Frequenzverschiebungen erkennen, was sicherlich darauf beruht, daß Umgebungseinflüsse im Kristallverband potentialbestimmend wirken. Die nur in einfach gelagerten Fällen und unter hohem mathematischem Aufwand quantifizierbaren unterschiedlichen Auswirkungen der räumlichen Umgebung lassen sich jedoch aus- bzw. "gleich"-schalten, wenn man die fraglichen Substanzen in Lösung untersucht.

Unter derartigen Bedingungen sollte sich feststellen lassen, ob und in welcher Richtung die Deformationskraftkonstante verändert wird, wenn Thiosulfat z.B. S-Koordination eingeht. Die notwendigen Vergleichsdaten lieferte hier das Ramanspektrum einer 0,5 M wäßrigen $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung. $\delta_s(\text{SO}_3)$ wurde bei 666 cm^{-1} , $\delta_{as}(\text{SO}_3)$ bei 531 cm^{-1} gefunden. Das Lösungs-Ramanspektrum von $\text{Na}_3[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$ zeigt nun, daß $\delta_s(\text{SO}_3)$ bei Koordination von $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ an Au^+ gegenüber dem freien Ion um ca. 10 cm^{-1} absinkt, während $\delta_{as}(\text{SO}_3)$ innerhalb der bei dieser Bande recht niedrigen Ablesegenauigkeit von $\pm 4\text{ cm}^{-1}$ lagekonstant bleibt. In sehr guter Übereinstimmung hiermit stehen die bereits angeführten Ergebnisse von ZÜRBIG und SENDEL-BECK (s. Tab. 5). (Eine noch stärkere niederfrequente Verschiebung von δ_s wird - allerdings im Festkörperspektrum - am $\text{Zn}(\text{tu})_3\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ beobachtet (139) (tu = Thioharnstoff).)

Die Änderung der Deformationskraftkonstante und damit die Frequenzverschiebung der $\delta_s(\text{SO}_3)$ beim Vergleich von freiem und koordiniertem Anion hängt in Lösung von zwei Faktoren ab:

- a) Bei Koordination über das terminale S-Atom erfolgt partieller Ladungsabzug aus dem Anion; wegen der Abnahme der formalen - und der realen - Ladung an den Sauerstoffatomen verringert sich die elektrostatische Abstoßung zwischen ihnen, die Anregung der Deformationsschwingung erfordert weniger Energie.
- b) Der bei S-Koordination höhere Doppelbindungsanteil in der SO_3 -Gruppierung ist gleichbedeutend mit höherer Elektronen-

dichte in der S-O-Bindungsregion; Anregung der Deformationsschwingung erfordert höhere Energie.

Eine begründbare Vorhersage, welcher von beiden Effekten ausschlaggebend sein wird, ist kaum möglich. Erst das Experiment zeigt, daß unter den vorgegebenen Bedingungen der unter a) geschilderte Einfluß überwiegt.

Zur Beurteilung der Koordination von Thiosulfat erhält man damit ein weiteres Kriterium: Niederfrequente Verschiebung von $\delta_s(\text{SO}_3)$ gegenüber freiem Thiosulfat im Lösungs-Ramanspektrum deutet auf S-Koordination. Daß diese Regel uneingeschränkt nur für Lösungen gilt, zeigt ein Blick auf das Festkörper-Ramanspektrum: Abweichend von allen bisher gemachten Beobachtungen an S-gebundenem Thiosulfat (44,31,132) erscheint dort die Hauptbande von $\delta_s(\text{SO}_3)$ höher frequent verschoben bei 676 cm^{-1} . Die zusätzliche starke Aufspaltung von 35 cm^{-1} und die frequenzverschobene Lage der zugehörigen IR-Bande erinnern an das Verhalten von $\nu_s(\text{SO}_3)$; es liegt nahe, die dort gegebene Deutung für das Auftreten von insgesamt drei Banden (Korrelationskopplung in der Einheitszelle) auch auf die symmetrischen Deformationsschwingungen zu übertragen.

Zu den bislang nicht näher besprochenen antisymmetrischen Deformationsschwingungen $\delta_{as}(\text{SO}_3)$ ist nur wenig zu sagen. Da wie bei $\nu_{as}(\text{SO}_3)$ im koordinierten Zustand die ursprüngliche zweifache Entartung aufgehoben ist, sind wie dort je acht IR- und Raman-aktive Banden zu erwarten, von denen im IR-Spektrum vier (deuterierte Verbindung drei), im Ramanspektrum

drei (deuterierte Verbindung vier) Komponenten gefunden werden. Wie bereits erwähnt, ist im Lösungs-Ramanspektrum keine Frequenzverschiebung gegenüber dem von GABELICA (134) für ionische Thiosulfatverbindungen auf $535 - 538 \text{ cm}^{-1}$ eingegrenzten Bereich festzustellen (in den Festkörperspektren erscheint das arithmetische Mittel der Einzelkomponenten um $6 - 8 \text{ cm}^{-1}$ höherfrequent verschoben).

Die Zuordnung der Au-S-Valenzschwingungen wirft erhebliche Probleme auf. Erfahrungsgemäß sollte bei einer Verbindung wie der hier untersuchten im Frequenzbereich von etwa $250 - 350 \text{ cm}^{-1}$ des Ramanspektrums eine intensitätsstarke, auf $\nu(\text{Au-S})$ zurückgehende Bande zu finden sein. Dies ist jedoch nicht der Fall. Die im fraglichen Gebiet auftretenden Banden bei 265 cm^{-1} und 317 cm^{-1} sind relativ schwach; die einzige intensitätsstärkere Bande liegt mit 405 cm^{-1} bereits weit außerhalb des genannten Frequenzbereichs. Messung des Polarisationszustandes im Ramaneffekt und Vergleich mit den Ergebnissen anderer Autoren (44,132,133) lassen jedoch darauf schließen, daß in der Bande bei 265 cm^{-1} (Raman) bzw. 267 cm^{-1} (FIR) $\nu_s(\text{AuS})$ und $\nu_{as}(\text{AuS})$ zusammenfallen, wenn auch die Erwartungen hinsichtlich der Ramanintensität nicht erfüllt werden.

Eine Möglichkeit, die getroffene Zuordnung der Au-S-Valenzschwingungen abzusichern, schien durch Aufnahme von Einkristall-Ramanspektren gegeben. Da die S-Au-S-Gruppierungen im Kristall annähernd gleich orientiert sind (parallel zu c unter der Aufstellung $P 2_1/a$ (80)), sollten bei geeigneter Justierung von Kristall und Polarisationssebene des Laserstrahls

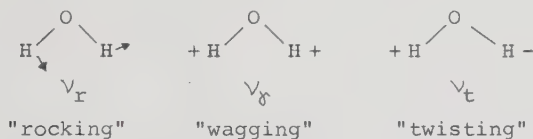
die Au-S-Valenzschwingungen intensiv angeregt werden; 90°-Drehung des Kristalls um eine Achse parallel dem einfallenden Laserstrahl hätte dann nur noch geringe Anregung dieser Schwingungen zur Folge.

Zur Züchtung von Kristallen geeigneter Größe wurde ein Verfahren gewählt, daß sich insofern an die bekannte Gelkristallisationstechnik (140) anlehnt, als es versuchte, durch Viskositätserrhöhung Diffusionsgeschwindigkeiten zu vermindern und auf dem Weg über verlangsamte Produktfällung besseres Kristallwachstum zu erzielen. Hierzu wurde $\text{Na}_3[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$ in einer 1:1-Mischung von Glycerin und Wasser gelöst und vorsichtig im Reagenzglas auf reines Glycerin geleitet. Die Wiederausfällung der Goldverbindung erfolgte in der Tat sehr langsam, und die schlanken, nadelförmigen Kristalle erreichten einen gemessen an sonstigen Ergebnissen (79,80) bemerkenswerten Durchmesser von ca. 0,5 mm. Gleichzeitig trat jedoch deutlich erkennbare, allmählich zunehmende Gelbfärbung und Trübung auf, die auch bei Lichtausschluß nicht zu vermeiden waren. Viskositätsänderungen durch gezielte Beimengung von Ethanol sowie Kristallisationsversuche bei unterschiedlichen Temperaturen (+6 bis +30°C) brachten keine Resultatsverbesserung, so daß die Arbeiten eingestellt werden mußten.

Die beiden schon erwähnten Banden bei $405/408\text{ cm}^{-1}$ (Raman/IR) und $317/317\text{ cm}^{-1}$ (Raman/IR) sind Deformationsschwingungen der Thiosulfatliganden vom "rocking"-Typ zuzuordnen. Der relativ niedrige Abstand zwischen den beiden SO_3 -Gruppen des Komplexanions (O-O-Abstand 288,5 pm (80)) führt dazu, daß

wegen des erheblichen intramolekularen Potentials die gleichphasige in-plane-Deformation stark höherfrequent gegenüber der out-of-plane-Deformation verschoben wird (405 cm^{-1} gegenüber 317 cm^{-1}).

Abschließend soll kurz auf die Schwingungen der Kristallwassermoleküle eingegangen werden. Während die inneren Schwingungen wegen ihrer charakteristischen und zum Teil exponierten Frequenzlagen unschwer zu identifizieren sind, können Rotations- und Translationsschwingungen in der Regel nur dann zugeordnet werden, wenn durch Deuterierung die Vergleichsmöglichkeit $\text{H}_2\text{O}/\text{HDO}/\text{D}_2\text{O}$ gegeben ist. Aufgrund der kennzeichnenden Frequenzverhältnisse $\nu_{\text{H}_2\text{O}}/\nu_{\text{HDO}}$ und $\nu_{\text{H}_2\text{O}}/\nu_{\text{D}_2\text{O}}$ ist Identifizierung der Librationen ν_r , ν_δ und ν_t möglich (s. hierzu Tab. 6).



Tab. 6: Trägheitsmomente I von H_2O , HDO und D_2O ($\text{g}\cdot\text{cm}^2\cdot 10^{-40}$) sowie theoretische Frequenzverhältnisse (nach LUTZ et al. (141))

$I_{\text{H}_2\text{O}}$	I_{HDO}	$I_{\text{D}_2\text{O}}$	$\sqrt{I_{\text{HDO}}/I_{\text{H}_2\text{O}}} = \nu_{\text{H}_2\text{O}}/\nu_{\text{HDO}}$	$\nu_{\text{H}_2\text{O}}/\nu_{\text{D}_2\text{O}}$
1,022	1,211	1,833	1,089	1,339
1,918	3,060	3,841	1,263	1,415
2,940	4,271	5,681	1,205	1,390

Sämtliche möglichen Rotationsschwingungen der Kristallwassermoleküle wurden gefunden und in Tabelle 7 aufgeführt.

Tab. 7: Rotations- und Translationsschwingungen von H_2O , HDO und D_2O in den Verbindungen
 $\text{Na}_3[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_3[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2] \cdot 2 \text{D}_2\text{O}$

$\nu_{\text{H}_2\text{O}}$		ν_{HDO}		$\nu_{\text{D}_2\text{O}}$		$\nu_{\text{H}_2\text{O}}/\nu_{\text{HDO}}$	$\nu_{\text{H}_2\text{O}}/\nu_{\text{D}_2\text{O}}$	Zuordnung
IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman			
659w	- -	456w	543vw	463w	460vw	1,21	1,42	ν_{r}
503w	501vw	463w	460vw	380w	380w	1,09	1,32	ν_{g}
449m	448w	374w	370vw	345m	347vw	1,20	1,30	ν_{t}
165w,sh				252w				Translation
				158 w,sh				"

Die Translationsschwingungen werden durch die Massenänderung in der Reihe $\text{H}_2\text{O}/\text{HDO}/\text{D}_2\text{O}$ weitaus weniger beeinflusst als die Rotationsschwingungen; Frequenzverschiebungen durch Deuterierung sind daher unauffällig. Immerhin gibt sich eine Translationsschwingung bei Deuterierung in der niederfrequenten Bandenverbreiterung von $\nu(\text{AuS})$ im Ramanspektrum zu erkennen; eine weitere läßt sich im FIR-Spektrum identifizieren.

2.1.3. Bis(sulfito)aurate(I)

Da man mittels Sulfat(IV) oder SO_2 bequem metallisches Gold aus der wäßrigen Lösung seiner Verbindungen abscheiden kann, mag es zunächst verwunderlich scheinen, daß es stabile Gold-Sulfit-Verbindungen geben soll. Dies ist jedoch - um vorweg die Tatsache zu konstatieren - sehr wohl der Fall, doch herrschte bis heute trotz einiger sorgfältig anmutender Untersuchungen Unklarheit über die Natur dieser Verbindungen; strittig sind sowohl die exakte Zusammensetzung als auch die Oxidationsstufe, in der Gold in den fraglichen Substanzen vorliegt. Um Klarheit zu schaffen, sollte daher versucht werden, Verbindungen mit exakt reproduzierbarer Zusammensetzung zu erhalten, die dann schwingungsspektrometrisch untersucht werden konnten.

2.1.3.1. Umsetzung von $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ und SO_3^{2-} ; orientierende Untersuchungen

Der erste Bericht über die Darstellung eines Sulfitoaurates(I) stammt von HAASE (1869 (85)). Durch Umsetzung von $\text{H}[\text{AuCl}_4]$

mit Na_2SO_3 in alkalischem Medium erhielt er eine farblose wäßrige Lösung, aus der sich mittels fraktionierter Fällung mit BaCl_2 das Bariumsalz der Goldverbindung isolieren ließ. Metathese mit Na_2CO_3 und Zugabe von Ethanol führten zur Ausfällung von tief gelbem, flockigem, völlig amorphem $\text{Na}_3[\text{Au}(\text{SO}_3)_2] \cdot 1,5 \text{ H}_2\text{O}$. ROSENHEIM et al. jedoch (86) erklärten dieses Verfahren 1908 für nicht reproduzierbar. Sie hatten im Zuge der Präparation zwar ebenfalls - wie von HAASE beschrieben - auf Zusatz von Ethanol eine charakteristische gelbe Fällung erhalten, ermittelten aber für verschiedene Ansätze außerordentlich stark voneinander abweichende Zusammensetzungen (der Goldgehalt z.B. schwankte zwischen 12% und 38%; Theorie 43,5%). ODDO und MINGOIA (75) wiederum kamen bei der Analyse von auf ähnlichem Weg dargestellten Präparaten zu dem Ergebnis, daß es sich hierbei um eine Gold(III)-Verbindung der Zusammensetzung $[\text{Au}(\text{SO}_3)_4] \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ handeln müsse. Die von FREMY (76) sowie ROSENHEIM et al. (86) dargestellten definierten Gold(III)-Sulfitverbindungen weisen jedoch gänzlich andere Eigenschaften auf. Sie sind gelbe, gut kristallisierende, instabile Substanzen und bilden mit Wasser gelbliche Lösungen, die bei Erwärmen rasch entfärbt werden. Aus der farblosen Lösung - und nur aus dieser - erhält man auf Zusatz von Ethanol die von HAASE, ROSENHEIM et al. und auch von ODDO und MINGOIA beschriebene intensiv gelbe Fällung.

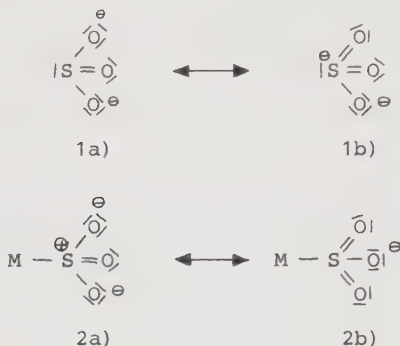
Allein diese Zusammenstellung aus der Literatur entnommener Eigenschaften von Gold-Sulfit-Verbindungen legt bestimmte Schlußfolgerungen nahe: FREMY mußte in der Tat eine

Gold(III)-, HAASE demnach eine Gold(I)-Sulfit-Komplex-Verbindung dargestellt haben. Die Gold(III)-Verbindung läßt sich durch Erwärmen in wäßriger Lösung autoreduktiv in die Gold(I)-Verbindung überführen; die damit einhergehende Entfärbung der Lösung ist hierfür ein Indiz von hoher Aussagekraft. Weshalb ROSENHEIM et al. die Gold(I)-Verbindung nicht isolieren und weshalb ODDO und MINGOIA sie als Gold(III)-Verbindung bezeichnen konnten, bleibt jedoch nach wie vor unklar.

Um die obenstehende Schlußfolgerung erhärten und um die beschriebenen Widersprüchlichkeiten nach Möglichkeit aufklären zu können, war aussagekräftiges experimentelles Material notwendig. Dies konnte zumindest teilweise durch Raman-spektrometrische Untersuchung der nach Umsetzung von $[\text{AuCl}_4]^-$ und SO_3^{2-} vorliegenden Reaktionslösung gewonnen werden. So wäre z.B. das Auftreten von Sulfat(VI) - im Lösungs-Ramanspektrum leicht nachzuweisen - als deutlicher Hinweis für den Ablauf einer Redoxreaktion zwischen Gold(III) und Sulfit zu werten, wenn das verwendete Na_2SO_3 sulfat(VI)-frei und durch entsprechende Reaktionsführung die Abscheidung von elementarem Gold vermieden worden war. Der Nachweis von Sulfat(VI) in der Lösung käme unter diesen Bedingungen dem indirekten Nachweis von Gold(I) gleich.

Wegen der aufgrund der Weichheitsparameter (95) anzunehmenden S-Koordination von SO_3^{2-} sollten gegenüber denen des freien Ions höherfrequent verschobene S-O-Valenzschwingungsbanden zu erwarten sein. Dies wird durch Mesomeriebetrachtungen deutlich:

Im freien Ion dürfte wegen der Elektronegativitätsunterschiede Struktur 1a) begünstigt sein; bei S-Koordination erhält Struktur 2b) (höherer Doppelbindungsanteil) wegen des Übergangs von formaler Ladung auf das Metallion größeres Gewicht.



Die Untersuchung wurde an zwei Lösungen unterschiedlichen Sulfitgehaltes nach jeweils gleicher Reaktionsführung vorgenommen. Lösung a) war zunächst gesättigt an Na_2SO_3 , Lösung b) enthielt gegenüber der zuzusetzenden $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ -Lösung in Anlehnung an ODDO und MINGOIA (75) die vierfache molare Menge Na_2SO_3 . Beide Lösungen waren zuvor mit so viel NaOH versetzt worden, daß sowohl das aus $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ stammende als auch die im Verlauf der Reaktion entstehenden Protonen neutralisiert wurden:



In die auf 40°C erwärmten Sulfitlösungen a) und b) wurden unter striktem Luftausschluß (N_2 -Spülung) die jeweils berechneten

Mengen wäßriger $\text{H[AuCl}_4\text{]}$ -Lösung so langsam eingetropft, daß keine Goldabscheidung eintrat. Die abgekühlten Lösungen wurden in verschlossenen Küvetten spektrometriert, der Befund war eindeutig: In beiden Spektren trat die stärkste Bande bei 982 cm^{-1} auf; wegen Lage und Polarisationsverhalten (total polarisiert) kann sie der totalsymmetrischen Schwingung ν_1 des Sulfat(VI)-Ions zugeordnet werden. Komplex gebundenes SO_3^{2-} gibt sich in der höherfrequent verschobenen $\nu_s(\text{SO}_3)$ -Schwingungsbande bei 1013 cm^{-1} zu erkennen (41,42), freies SO_3^{2-} in der bei 969 cm^{-1} auftretenden Schwingungsbande $\nu_s(\text{SO}_3)$, wobei deren Intensität in Lösung a) erwartungsgemäß wesentlich höher liegt als in Lösung b). Eine ausgeprägte Schulter bei 220 cm^{-1} ist den Au-S-Valenzschwingungen zuzuschreiben, doch kann wegen der insgesamt schlechten Qualität der Lösungsspektren (die Laserstrahlung bewirkte allmähliche Zersetzung; auf eine Abbildung wird daher verzichtet) eine genauere Analyse dieses Frequenzbereiches nicht durchgeführt werden. Konkrete Aussagen über Koordination und Symmetrie am Goldatom sind daher noch nicht möglich.

Der gesamte Reaktionsablauf - Entfärbung der gelben $\text{H[AuCl}_4\text{]}$ -Lösung bei Reaktion mit SO_3^{2-} , Auftreten von SO_4^{2-} bei Ausbleiben von Goldabscheidung - dürfte zusammen mit den aus der Literatur entnommenen Beobachtungen klarstellen, daß in den untersuchten Lösungen tatsächlich ein Gold(I)-Sulfit-Komplex vorliegt, der aufgrund der in Lösung ausschließlich anzunehmenden Zweierkoordination als Bis(sulfito)aurat(I)

$[\text{Au}(\text{SO}_3)_2]^{3-}$ zu formulieren ist. Eben diesen Komplex haben auch, wie bereits in der Einleitung erwähnt, SOCHA et al. (82) aufgrund potentiometrischer Untersuchungen als Produkt einer Reaktion zwischen Knallgold und Sulfit postuliert.

2.1.3.2. Darstellung und Eigenschaften definierter Bis(sulfito)aurate(I)

Wie die im vorstehenden Kapitel angeführten Beispiele zeigten, bereitet die Isolierung der mit hoher Sicherheit in den beschriebenen Lösungen vorliegenden Gold(I)-Sulfit-Verbindungen offenbar erhebliche Schwierigkeiten.

Zur Überprüfung des Sachverhalts wurde aus der Reaktionslösung b) (s. voriges Kapitel) entsprechend dem Vorgehen von ODDO und MINGOIA mit Ethanol das tiefgelbe, voluminöse Produkt gefällt und nach mehrmaligem Umfällen schwingungsspektrometrisch untersucht. Es zeigte sich - besonders gut zu erkennen im Lösungsramanspektrum -, daß die Substanz trotz Umfällens erhebliche Mengen an Sulfat(VI) enthielt, die zunächst nicht zu entfernen waren (Abb. 9 gibt ein charakteristisches Lösungs-Ramanspektrum wieder). Das Ergebnis ist jedoch letztlich nicht verwunderlich. Na_2SO_4 und K_2SO_4 sind in Ethanol praktisch unlöslich, während Na_2SO_3 teilweise gelöst wird (142). Mithin werden bei dem praktizierten Verfahren die Produkte der Redoxreaktion - $\text{Na}_3[\text{Au}(\text{SO}_3)_2]$ und Na_2SO_4 - gemeinsam ausgefällt und lassen sich wegen ihrer vergleichbar niedrigen Löslichkeit in Ethanol durch Umfällen nicht voneinander trennen. Überschüssiges Na_2SO_3

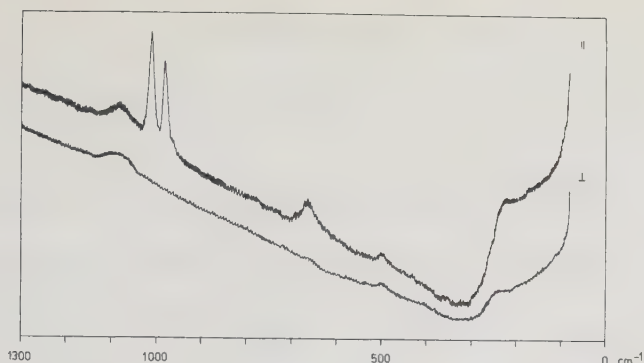


Abb. 9: Lösungs-Ramanspektrum des ungereinigten Fällungsproduktes

hingegen kann auf diesem Wege entfernt werden (im Spektrum Abb. 9 ist freies SO_3^{2-} offensichtlich nicht mehr präsent).

Damit erscheinen die Befunde der zitierten Verfasser in einem neuen Licht. ODDO und MINGOIA hatten offenbar ein Gemisch der Zusammensetzung $\text{Na}_3[\text{Au}(\text{SO}_3)_2]/x \text{ Na}_2\text{SO}_4/y \text{ Na}_2\text{SO}_3/z \text{ H}_2\text{O}$ in Händen, wobei $x \approx 1$ sein, der Wert für y in der Nähe von 0,3 und z bei ca. 5 liegen mußte, um den gefundenen Analysendaten zu entsprechen. Eine exakte Angabe des Wassergehalts wie bei ODDO und MINGOIA ($\text{Na}_5[\text{Au}(\text{SO}_3)_4] \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$) scheint in Anbetracht des amorphen und voluminösen Charakters der Fällung zumindest zweifelhaft; der völlig ungegliederte Bereich der O-H-Valenzschwingungen im IR-Spektrum sowie thermogravimetrische und differentialthermoanalytische Messungen belegen, daß vorhandenes Wasser adsorptiv gebunden ist. Der Wassergehalt hängt somit stark von der Art der Trocknungsbe-

handlung ab (Zeitdauer, Druck, Temperatur).

Die variablen Zusammensetzungen der von ROSENHEIM et al. untersuchten Produkte erklären sich in ähnlicher Weise wie oben durch Mitfällung unterschiedlich hoher Mengen Na_2SO_3 .

Auf der Grundlage der vorstehend geschilderten Erkenntnisse konnte nun mit Aussicht auf Erfolg die Reindarstellung von Bissulfitoauraten(I) in Angriff genommen werden. Bei stöchiometrischem Einsatz der Ausgangsverbindungen reduzierte sich das Problem auf die Entfernung von mitgefälltem Sulfat(VI). Hierzu schien das HAASEsche Verfahren den günstigsten Ansatz zu bieten, und es führte in der Tat nach geeigneter Modifizierung zu reproduzierbaren Ergebnissen.

Die Reaktion wird in ähnlicher Weise wie zuvor schon beschrieben durchgeführt. Man läßt langsam die stöchiometrische Menge einer wäßrigen $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ -Lösung in eine ausreichend alkalische, zur Erhöhung der Produktstabilität mit wenig Ethanol versetzte wäßrige Na_2SO_3 -Lösung eintropfen, fällt die Reaktionsprodukte mit gesättigter $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lösung und erhält nach doppelter Umsetzung mit Na_2CO_3 - oder K_2CO_3 -Lösung die Alkalisalze der Goldverbindung.

Die so gewonnenen Verbindungen $\text{Na}_3[\text{Au}(\text{SO}_3)_2] \cdot aq$ und $\text{K}_3[\text{Au}(\text{SO}_3)_2] \cdot aq$ unterscheiden sich optisch nicht von den unreinen Fällungen. Im frisch gefällten, feuchten Zustand sind sie intensiv gelb gefärbt mit rotvioletter Fluoreszenz bei Durchsicht, grünlicher Fluoreszenz bei Aufsicht.

Beim Trocknen nehmen sie schmutzig ockergelbe Farbe an. Beide Substanzen halten hartnäckig undefinierte Mengen Wasser fest.

Das Zustandekommen der Farbigkeit läßt sich nicht unbedingt zufriedenstellend erklären. In aller Regel sind Gold(I)-Komplexverbindungen farblos, da d-d-Übergänge nicht möglich (d^{10} -Ion) und CT-Übergänge im UV-Bereich zu erwarten sind. Zieht man jedoch die Farbigkeit der binären Gold(I)-Verbindungen $AuCl$, $AuBr$, AuI und $AuCN$ in Betracht - sie sind sämtlich bei unterschiedlicher Schattierung grüngelb gefärbt -, so kann man eine ad-hoc-Erklärung formulieren: Die aufgeführten Gold(I)-Verbindungen besitzen Kettenstrukturen, in denen die Goldatome benachbarter Ketten einander recht nahe kommen (64 - 70). Wenn in den Sulfitoauraten vergleichbare Au-Au-Abstände vorliegen, so wird als gemeinsames Prinzip für die Farbigkeit energetisch begünstigte Elektronenanregung im Bereich benachbarter Au-Atome denkbar.

Eine spezifische Eigenschaft der Verbindungen scheint bemerkenswert: Zusatz von wenig Ethanol zu ihrer wäßrigen Lösung führt zu beachtlicher Erhöhung der Lösungsstabilität. Verantwortlich für die Stabilitätszunahme dürfte sein, daß Ethanol offenbar in Koordination zu Gold(I) tritt und damit Komplexbildung mit erniedrigter Instabilitätskonstante bewirkt; die Ligandenkonkurrenz SO_3^{2-}/H_2O verliert durch die neue Kombination SO_3^{2-}/C_2H_5OH an Bedeutung (es sei daran erinnert - s. Einleitung -, daß Gold(I)-Aqua-Komplexe rasch disproportionieren; daher leuchtet ein, daß H_2O -Beteiligung an einem derarti-

gen Komplexgleichgewicht ungünstige Auswirkungen auf die Komplexstabilität haben muß).

Die geschilderte Beobachtung kann Bedeutung für die technische galvanische Vergoldung erlangen. In den dort verwendeten Goldbädern muß das offensichtlich vorliegende Bissulfitorat zur Vermeidung von autoreduktiver Goldfällung stabilisiert werden (s. Einleitung). Die hierzu bisher üblichen Amine und Oxocarbonsäuren lassen sich möglicherweise kostengünstig durch Ethanol ersetzen, wenn dies - was nachzuprüfen bleibt - den elektrochemischen Ablauf nicht nachteilig beeinflusst.

2.1.3.3. Schwingungsspektrometrische Untersuchung

Als Grundlage für die Interpretation der Schwingungsspektren dienen in Analogie zur Behandlung des Bis(thiosulfato)-aurats(I) die Normalschwingungen des freien Sulfat(IV)-Ions, wie sie in Abb. 10 wiedergegeben sind (die Symmetrie des Anions - C_{3v} - ändert sich bei S-Koordination nicht).



Abb. 10: Normalschwingungen des Sulfitions
(nach SIEBERT (125))

Sinnvollerweise wird wiederum lineare Zweierkoordination am Goldatom vorausgesetzt, was für das Komplexion die möglichen Idealsymmetrien D_{3h} (O-Atome der beiden SO_3^{2-} -Gruppen stehen - entlang der dreizähligen Drehachse gesehen - auf Deckung) oder D_{3d} (O-Atome stehen auf Lücke) zur Folge hat. Alle anderen Konformationen besitzen D_3 -Symmetrie.

Klassifiziert wurden die 21 Normalschwingungen wiederum nach dem HERZBERG'schen Verfahren (126):

$$D_{3h}: \Gamma = 3 A_1' (R) + A_1'' (-) + 3 A_2'' (IR) + 4 E' (IR, R) + 3 E'' (R)$$

$$D_{3d}: \Gamma = 3 A_{1g} (R) + A_{1u} (-) + 3 A_{2u} (IR) + 3 E_g (R) + 4 E_u (IR)$$

$$D_3: \Gamma = 4 A_1 (R) + 3 A_2 (IR) + 7 E (IR, R)$$

Die Korrelation der Symmetrierassen aller drei geometrischen Varianten kann diagrammatisch veranschaulicht werden:

D_{3h}		D_3		D_{3d}
3 A_1' (R)	$\searrow$	4 A_1 (R)	$\swarrow$	3 A_{1g} (R)
1 A_1'' (-)	$\swarrow$		$\searrow$	1 A_{1u} (-)
3 A_2'' (IR)	—	3 A_2 (IR)	—	3 A_{2u} (IR)
4 E' (IR, R)	$\searrow$	7 E (IR, R)	$\swarrow$	3 E_g (R)
3 E'' (R)	$\swarrow$		$\searrow$	4 E_u (IR)

Da die jeweiligen Schwingungsformen sich weitgehend von denen des freien SO_3^{2-} -Ions ableiten lassen, kann auf Abbildungen verzichtet werden; eine kurze Charakterisierung der Schwingungen scheint jedoch angebracht.

Zu A_1' , A_{1g} oder A_1 gehören die totalsymmetrischen SO_3^- -Valenz- und -Deformationsschwingungen (beide koordinierten SO_3 -Gruppen bewegen sich gleichphasig, d.h. symmetrisch zu σ_h , i oder C_2) sowie ν_s (Au-S); die entsprechenden gegenphasigen Valenz- und Deformationsschwingungen sowie ν_{as} (Au-S) sind vom Typ A_2'' , A_{2u} oder A_2 . In ähnlicher Wechselbeziehung stehen bei D_{3h} - oder D_{3d} -Symmetrie die E-Typ-Schwingungen: E' bzw. E_g enthält die gleichphasigen entarteten SO_3 -Valenz- und -Deformationsschwingungen, dazu eine entsprechende Schaukel-("rocking")-Schwingung der Sulfitgruppen: zu E'' oder zu E_u gehören dann die jeweiligen gegenphasigen Schwingungen. $\delta(S-Au-S)$ erscheint unter E' bzw. E_u . Die Torsion der Sulfitgruppen um ihre dreizählige Drehachse ist nur unter D_3 -Symmetrie aktiv (A_1), in den beiden anderen Fällen sollte sie nicht beobachtbar sein (A_1'' bzw. A_{2u}).

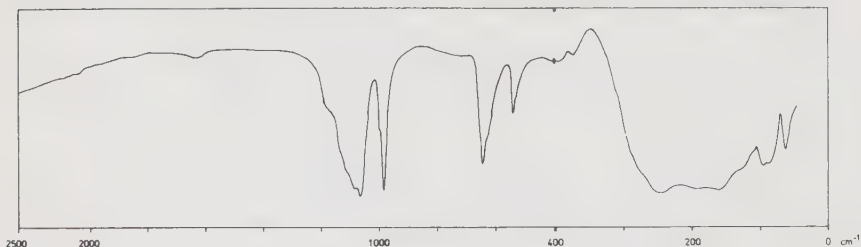


Abb. 11a): IR-Spektrum von $Na_3[Au(SO_3)_2] \cdot aq$

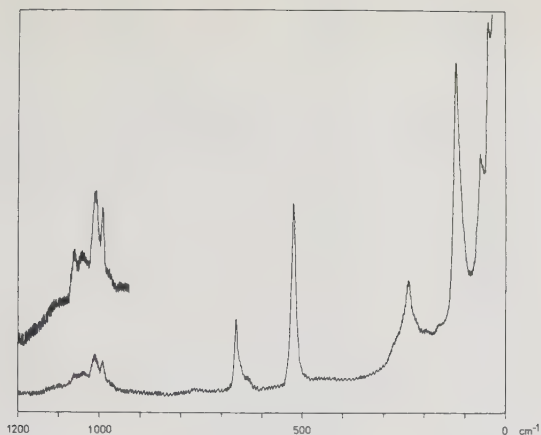


Abb. 11b): Raman-Spektrum von $\text{Na}_3[\text{Au}(\text{SO}_3)_2] \cdot \text{aq}$

Grundsätzlich wäre es nun möglich, die im Festkörper vorliegende tatsächliche Struktur des Anions $[\text{Au}(\text{SO}_3)_2]^{3-}$ aus den Schwingungsspektren abzuleiten (siehe hierzu Abb. 9 und 11 sowie Tab. 8); ein Versuch hierzu soll nicht unterlassen werden.

Als spektrometrische Entscheidungshilfe zur Ermittlung von Struktur und Symmetrie kommen hier, wie das obige Korrelationsdiagramm zeigt, nur die E-Rassen-Schwingungen sowie die A_1 -Libration in Frage. Da letztere aus Mangel an Vergleichsdaten schwer zuzuordnen sein wird, muß man sich auf die E-Schwingungen beschränken. Art und Anzahl der unter den verschiedenen Symmetrien zu erwartenden Schwingungen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit in Tab. 9 aufgelistet.

Tab. 8: Schwingungsspektrometrische Daten von $\text{Na}_3[\text{Au}(\text{SO}_3)_2] \cdot \text{aq}$ und Na_2SO_3

$\text{Na}_3[\text{Au}(\text{SO}_3)_2] \cdot \text{aq}$			Na_2SO_3			
IR	Raman	Raman (Lösgr.)	IR	Raman	Raman (Lösgr.)	Zuordnungen
1180 m sh, 1135 m sh 1115 st sh, 1073 vst 1063 vst	1097 vw 1063, 1043 w	1072 m pol.	1212, 1134 w 1102 w 	949 st		$(\delta_s + \delta_{\text{as}}), (\delta_{\text{as}} + \delta_{\text{as}})$
996 m sh, 983 vst	1012 m, 995 w 975 vw	1011 st dep.	967 st	987 vst	935 vw dep.	$(\delta_s + \delta_{\text{as}}), (\delta_{\text{as}} + \delta_{\text{as}})$ sowie $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3)$
645 vst, 622 m sh 525 st, 514 m sh 282 m sh	665 st, 642 w 522 vst 276 w	664 m pol. 502 w dep. 242 w sh dep.	996 m 628 m 490 st	642 w 500 m	967 vst pol. 618 w pol. 475 m dep.	$\nu_s(\text{SO}_3)$ $\delta_s(\text{SO}_3)$ $\delta_{\text{as}}(\text{SO}_3)$ $g(\text{S-SO}_3)$
244 st 104 st 161 st 124 m	241 st 109 vw 168 vw 122 vst	226 m sh pol.				$\nu(\text{Au-S})$
94 m 50 m	63 m 42 m			92 w		Libration des Komplexanions $\delta(3\text{-Au-S})$

Läßt man die Möglichkeit von Gittereinflüssen zunächst außer Betracht, so sollten die drei Symmetrien folgende Bandenverteilung erzeugen: Im IR-Spektrum wären für D_{3h} und D_{3d} jeweils eine Bande für $\nu_{as}(SO_3)$ und $\delta_{as}(SO_3)$ zu erwarten, für D_3 dagegen jeweils zwei dieser Banden. Im Raman-Spektrum sollte D_{3d} mit jeweils einer $\nu_{as}(SO_3)$ - und $\delta_{as}(SO_3)$ -Schwingungsbande sich deutlich von D_{3h} und D_3 (jeweils zwei derartige Banden) unterscheiden.

Tab. 9: Zur Symmetrieeurteilung geeignete E-Rassen-Schwingungen

Symmetrie	Aktivität	
	IR	Raman
D_{3d}	$\nu_{as}(SO_3): E_u$, gegenph.	$\nu_{as}(SO_3): E_g$, gleichph.
	$\delta_{as}(SO_3): E_u$, gegenph.	$\delta_{as}(SO_3): E_g$, gleichph.
D_{3h}	$\nu_{as}(SO_3): E'$, gleichph.	$\nu_{as}(SO_3): E'$, gleichph.
		$\nu_{as}(SO_3): E''$, gegenph.
	$\delta_{as}(SO_3): E'$, gleichph.	$\delta_{as}(SO_3): E'$, gleichph.
		$\delta_{as}(SO_3): E''$, gegenph.
D_3	$\nu_{as}(SO_3): E$, gleichph.	$\nu_{as}(SO_3): E$, gleichph.
	$\nu_{as}(SO_3): E$, gegenph.	$\nu_{as}(SO_3): E$, gegenph.
	$\delta_{as}(SO_3): E$, gleichph.	$\delta_{as}(SO_3): E$, gleichph.
	$\delta_{as}(SO_3): E$, gegenph.	$\delta_{as}(SO_3): E$, gegenph.

Ein Blick auf die antisymmetrischen Schwingungen im S-O-Valenzschwingungsbereich der Spektren zeigt, daß in Wahrheit kompliziertere Verhältnisse vorliegen. Im Raman-Spektrum findet man eine scharfe, schwache Bande bei 1063 cm^{-1} sowie zwei schwache bzw. sehr schwache Bandengruppen mit den Zentren bei

1043 cm^{-1} bzw. 1097 cm^{-1} . Im IR-Spektrum lassen sich zwischen 1050 cm^{-1} und 1200 cm^{-1} insgesamt fünf Banden mit in höherfrequenter Richtung abnehmender Intensität lokalisieren. Der komplexe Charakter des betrachteten Frequenzbereichs hat zwei mögliche Ursachen:

- a) Zwischen ca. 1000 cm^{-1} und 1180 cm^{-1} sind Kombinations- und Obertöne des Sulfitions zu erwarten ($\nu_2 + \nu_4$, $\nu_4 + \nu_4$); durch Fermi-Resonanz mit der Grundschiwingung ν_3 können sie erhebliche Intensität erlangen.
- b) Zusätzlich sollte $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3)$ - wie alle anderen Schwingungen auch - durch Korrelationskopplung aufspalten.

Da die Kristallstruktur der Verbindung unbekannt ist, lassen sich die beiden Effekte auch nicht annähernd quantifizieren; für die Diskussion der Anionsymmetrie haben die E-Valenzschwingungen also, wie sich zeigt, keinerlei Aussagekraft.

Entscheidungshilfe zur Symmetriebeurteilung ist nun nur noch von den asymmetrischen Deformationsschwingungen der Sulfitgruppen zu erwarten. Da die Dipolmomentänderung bei diesen Schwingungen niedriger ist als bei den Valenzschwingungen, sollte Korrelationskopplung sich hier in weit geringerem Maß störend auswirken. In der Tat bietet das Raman-Spektrum ein entsprechendes Bild: Es tritt eine einzige, nicht aufgespaltene Bande bei 522 cm^{-1} auf, was den Erfordernissen von D_{3d} -Symmetrie entspräche. Die hohe Intensität der Bande legt jedoch die Vermutung nahe, daß mehrere Schwingungen aufgrund zufälliger Entartung sich überlagern, worauf auch die Asymme-

trie der niederfrequenten Flanke hindeutet; damit kämen wiederum D_{3h} - oder D_3 -Symmetrie als zulässige Möglichkeiten in Betracht - das Problem der Anionengeometrie bleibt also ungelöst.

Im Bereich $\nu_s(\text{SO}_3)$ ist in IR- und Raman-Spektrum jeweils nur eine Bande zu erwarten. Daß das Raman-Spektrum eine zusätzliche Bande zeigt, kann - in Analogie zu $\text{Na}_3[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ - auf Korrelationskopplung in der Einheitszelle zurückzuführen sein.

Die hohe Intensität der Bande bei 122 cm^{-1} fällt im Raman-spektrum besonders ins Auge. Da die Bande nur im Festkörper-, nicht aber im Lösungsramanspektrum beobachtet werden kann, ist sie auf äußere Schwingungen zurückzuführen. Sie soll versuchsweise den Librationen des Komplexanions $[\text{Au}(\text{SO}_3)_2]^{3-}$ um die zweizähligen Drehachsen (D_{3h} -Symmetrie) zugeordnet werden.

2.2. Einfache Triphenylphosphangold(I)-Verbindungen

Wie schon in der Einleitung dargelegt, war es notwendig, vor den Versuchen zur Darstellung phosphanstabilisierter Auro(I)-Komplexe die hierzu erforderlichen Ausgangsverbindungen hinsichtlich ihres chemischen und schwingungsspektrometrischen Verhaltens näher zu untersuchen, um damit die Basis für weiterführende Arbeiten zu legen. Der Kreis in Frage kommender Verbindungen konnte auf die Phosphangold(I)-halogenide Ph_3PAuCl , Ph_3PAuBr und Ph_3PAuI sowie auf die -pseudohalogenide Ph_3PAuCN und Ph_3PAuSCN und schließlich die Verbindung $\text{Ph}_3\text{PAuNO}_3$ beschränkt werden.

Die Wahl des Phosphanliganden war von der Dissoziierungsneigung der Komponenten Au/PR_3 bestimmt: Als Alternative boten sich ein schwingungsspektrometrisch zwar günstigeres, jedoch - nach Maßgabe des jeweiligen Dissoziationsgleichgewichtes - mehr oder weniger rasch aus der Verbindung entweichendes Phosphan wie PMe_3 an oder ein spektrometrisch weniger gut geeignetes, aufgrund seiner Schwerflüchtigkeit aber für hohe Stabilität der Verbindungen bürgendes Phosphan wie PPh_3 . Da angesichts des zu erwartenden zeitlichen Umfangs der Arbeiten stabile, gut handzuhabende und lagerfähige Präparate vorrangig schienen, wurden die spektrometrischen Bedenken zurückgestellt und PPh_3 der Vorzug gegeben. Immerhin ist diese Verbindung in schwingungsspektrometrischer Hinsicht kein unbeschriebenes Blatt, denn seit den Arbeiten von WHIFFEN und RANDLE (143) an monosubstituierten Benzolen und der Übertragung ihrer Ergebnisse auf die spektrometrische Behandlung von PPh_3 durch DEACON und GREEN (144)

haben sich einige Autoren einschlägig mit Triphenylphosphanverbindungen befaßt (146,147).

Zweckmäßigerweise werden für die nachfolgenden Besprechungen die drei Phosphangoldhalogenide in eine Gruppe zusammengefaßt, die Phosphangoldpseudohalogenide sowie das -nitrat in eine zweite.

2.2.1. Die Triphenylphosphangold(I)-halogenide Ph_3PAuCl , Ph_3PAuBr und Ph_3PAuI

Die Triphenylphosphangoldhalogenide Ph_3PAuCl und Ph_3PAuBr gehören zwar nicht zu den am längsten bekannten, wohl aber zu den am gründlichsten untersuchten Verbindungen des Typs R_3PAuX ($\text{X} = \text{Halogen}$), wobei die Chlorverbindung sicherlich für sich in Anspruch nehmen kann, "Spitzenreiter" zu sein, wenn es um Häufigkeit und Intensität der Bearbeitung geht. So hat man beispielsweise Reaktionskinetik und -mechanistik bei der Darstellung aus PPh_3 und $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ untersucht (98), hat chemische Eigenschaften und physikalische Daten (101,102) zusammengetragen, schwingungsspektrometrische Untersuchungen durchgeführt (146,147) und schließlich röntgenographische Strukturaufklärung betrieben (148). Alle drei Phosphangoldhalogenide wurden ferner als Ausgangssubstanzen zur Darstellung der umfangreichen und vielfältigen Palette der phosphanstabilisierten Gold-Cluster-Verbindungen herangezogen. ((21-29) s. Einleitung). Trotz der offensichtlich umfangreichen Beschäftigung mit diesen Verbindungen existieren zu ihrer Darstellung zahlreiche uneinheitliche und qualitativ

ungleichwertige Verfahren mit stark differierenden Ausbeuten und unterschiedlich hohem Zeitbedarf (insbesondere gilt dies für die später zu besprechenden Pseudohalogenverbindungen). In Anbetracht der im Zuge der hier geschilderten Arbeiten benötigten erheblichen Mengen an einfachen Phosphangoldverbindungen schien es daher geraten, die Präparationstechniken zu überprüfen, zu optimieren und nach Möglichkeit zu vereinheitlichen.

2.2.1.1. Darstellung der Verbindungen

Ph_3PAuX ($\text{X} = \text{Cl}$ oder Br) wird aus dem entsprechenden Tetrahalogenoaurat(III) $[\text{AuX}_4]^-$ dargestellt (101). Zur Präparation von Ph_3PAuI empfehlen GREGORY und INGOLD (149) Digerieren von Ph_3PAuCl mit überschüssigem Tetra-n-butylammoniumiodid.

Kritische Durchsicht der einschlägigen Literatur ergab, daß die Verfasser häufig in Anlehnung an verwandte Darstellungsmethoden Vorsichtsmaßnahmen und einschränkende Bedingungen in ihre Vorschriften aufgenommen hatten, die sich als gänzlich überflüssig erwiesen und überdies den zeitlichen und apparativen Aufwand vervielfachten. So sind z.B. Eiskühlung, Temperaturkontrolle und vorsichtige, langsame Reaktionsführung (101) bei der Darstellung von Ph_3PAuCl oder Ph_3PAuBr völlig unnötig, da es keine gasförmigen Komponenten gibt (anders als bei der Synthese von z.B. Me_3PAuCl (103)), auf deren Löslichkeit und Flüchtigkeit etwa Rücksicht genommen werden müßte und außerdem sowohl Ausgangsstoffe als auch Produkte thermisch stabil sind. Zur Darstellung von Ph_3PAuCl

kann daher ein stark vereinfachtes Verfahren dienen, wie es in ähnlicher Form auch von DeSTEFANO und BURMEISTER (150) praktiziert wurde.

Hierzu läßt man PPh_3 , gelöst in einer 1:1-Mischung von Ethanol und Ether, mit mäßiger Geschwindigkeit unter Rühren in die ethanolische Lösung einer stöchiometrischen Menge $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ einlaufen. Das vollständige Verschwinden der ursprünglichen Gelbfärbung signalisiert quantitativen Ablauf der nachstehenden Reaktion:



Die Ausbeute liegt nahe bei 100%. Das Produkt erweist sich als analysenrein und kann ohne Umkristallisieren weiterverwendet werden.

Wegen der einfachen Darstellungsweise bei hoher Ausbeute und zudem hervorragender Stabilität der Verbindung liegt es nahe, Ph_3PAuCl zum Ausgangspunkt aller weiteren Umsetzungen zu machen. Es zeigte sich, daß sämtliche hier beschriebenen Substanzen aus Ph_3PAuCl zu synthetisieren sind, was diese Verbindung in den Rang einer unter Lichtausschluß nahezu unbegrenzt haltbaren Depotsubstanz hebt.

Dementsprechend ist zur Darstellung von Ph_3PAuBr der Weg über $\text{H}[\text{AuBr}_4]$ nicht mehr notwendig; in sehr viel einfacherer Weise erhält man die Verbindung, indem man Ph_3PAuCl , gelöst in Chloroform, mit feingepulvertem, überschüssigem KBr digeriert (Verwendung von KI führt zu Ph_3PAuI). Abziehen des Lösungs-

mittels und Umkristallisieren aus Ethanol ergibt bei hohen Ausbeuten (>90%) analysenreine Präparate.

2.2.1.2. Schwingungsspektrometrische Untersuchung

Bei der Besprechung der schwingungsspektrometrischen Eigenschaften von Triphenylphosphanverbindungen soll zur Schwingungscharakterisierung der konventionellen Notation gefolgt werden, die von RANDLE und WHIFFEN (143) ursprünglich für monosubstituierte Benzole entwickelt worden war. Dieses System hat gegenüber einer Klassifizierung nach Symmetrierassen den Vorteil, daß es jede einzelne Schwingung präzise kennzeichnet und insofern symmetrieunabhängig ist, als gleiche Bezeichnungen auch dann verwendet werden, wenn die Phenylreste unterschiedlichen Symmetriebedingungen unterliegen (z.B. C_{2v} bei PhX , wenn $X =$ z.B. Halogen; C_{3v} , C_3 oder C_1 bei Ph_3P). Die Kennzeichnung der Schwingungen erfolgt durch Kleinbuchstaben entsprechend Abb. 12.

Die fünf möglichen C-H-Valenzschwingungen sind bislang noch nicht differenziert behandelt worden, sie erhalten gemeinsam das Symbol "z".

Der Substituent X ist an den sechs Schwingungen q, r, t, u, x und y beteiligt. Ihre Frequenzlage sollte in unterschiedlicher Ausprägung von der Art des Substituenten abhängen, weshalb die Schwingungen als "X-sensitiv" bezeichnet werden. Koordiniert PPh_3 an ein Acceptoratom, z.B. Gold(I), so ändern sich Bandenlage und -intensität der X-sensitiven Schwingungen q,

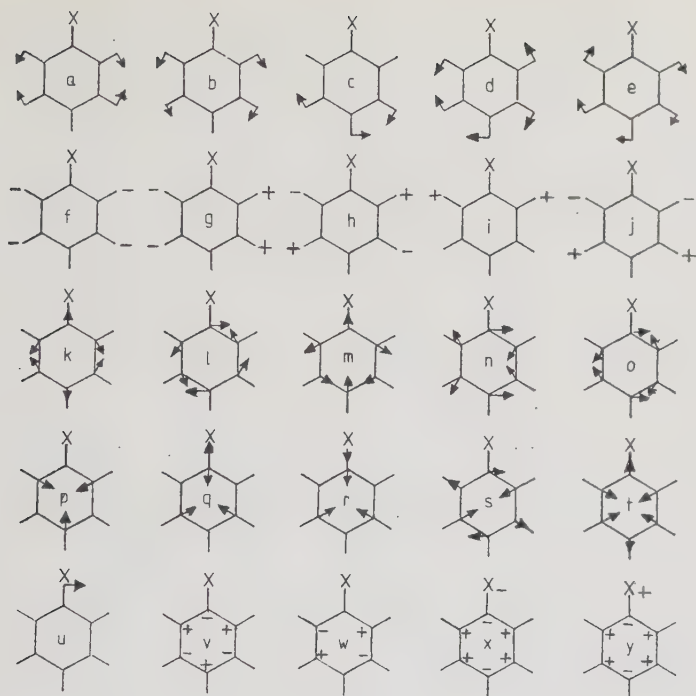


Abb.12: Schwingungen von monosubstituiertem Benzol und ihre Kennzeichnung (143)

r, t und y nur unerheblich (s. auch 144)). Variation des zweiten Liganden am Goldatom führt nur noch bei der y-Schwingungsbande zu meßbaren Änderungen (u- und x-Banden reagieren, besonders was ihre Intensitäten anbelangt, weitaus sensibler; hierauf soll später noch zurückgekommen werden). Da auch die "reinen" Phenylschwingungen bei allen untersuchten Verbindungen im Rahmen der Meßgenauigkeit lagekonstant blieben, mag es genügen, wenn vollständige Schwingungsspektren exemplarisch

nur für Ph_3PAuCl wiedergegeben werden (Abb. 13 sowie 14a)). Die Schwingungen der eigentlich interessierenden Gruppierung P-Au-X liegen gewöhnlich unterhalb 400 cm^{-1} , weshalb für die anderen einfachen Phosphangoldverbindungen im wesentlichen nur dieser Spektrenbereich abgebildet werden soll. In Abb. 14 wurden die Spektren der untersuchten Phosphangoldhalogenide einander vergleichend gegenübergestellt, Tab. 10 und 11 enthalten die notwendigen Daten.

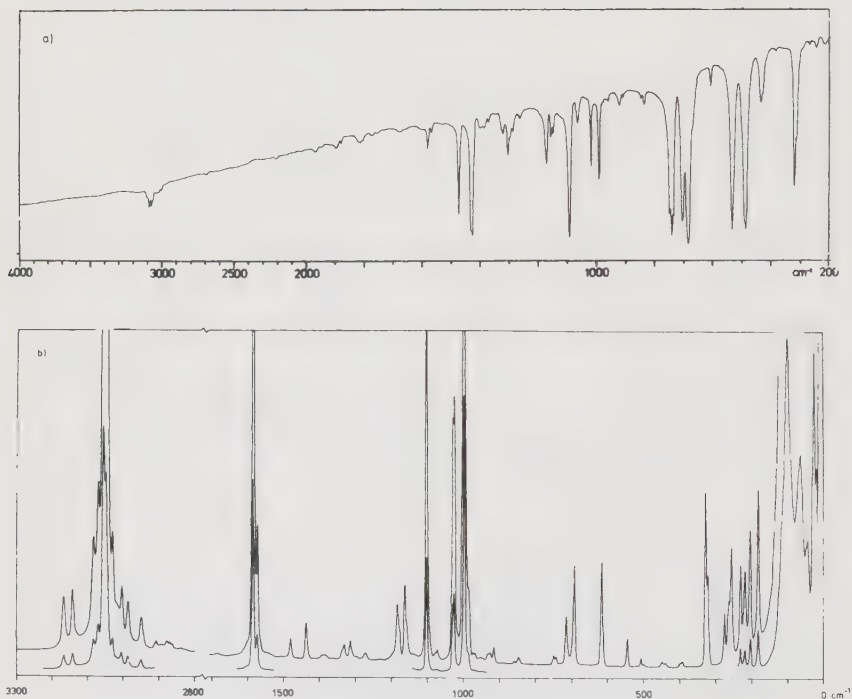


Abb. 13: IR- (a) und Ramanspektrum (b) von Ph_3PAuCl

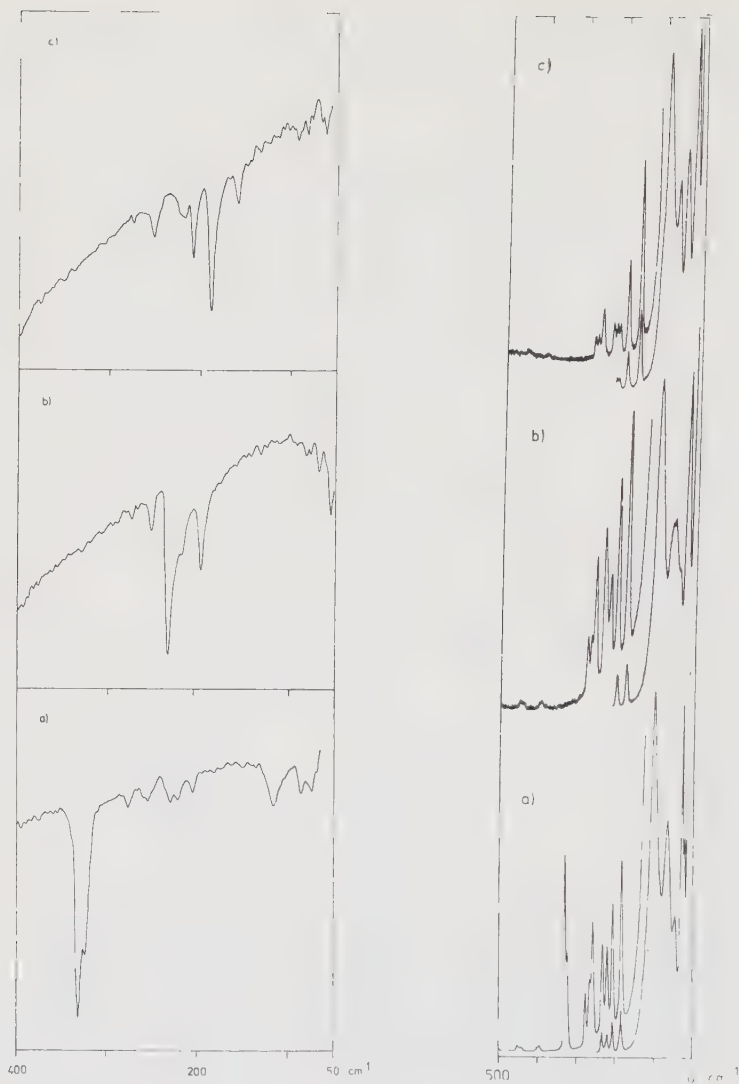


Abb. 14: IR- und Ramanspektren von Ph_3PAuCl (a),
 Ph_3PAuBr (b) und Ph_3PAuI (c)

Tab. 11: Schwingungsspektrometrische Daten von Ph_3PAuCl ,
 Ph_3PAuBr und Ph_3PAuI

Ph_3PAuCl		Ph_3PAuBr		Ph_3PAuI		Zuordnung
IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	
332 st	330 m					$\nu(\text{Au}-^{35}\text{Cl})$
324 m	323 mw					$\nu(\text{Au}-^{37}\text{Cl})$
277 w	277 mw	275 w	275 mw	274 w	274 w	
261 w	266 w		265 w		267 w	x
254 w	258 w	253 w	256 m	252 mw	255 m	
		236 st	235 m			$\nu(\text{Au-Br})$
231 w	233 m	(maskiert durch $\nu(\text{Au-Br})$)		225 w	228 mw	
222 w	220 mw	220 mw	218 mw	218 w	219 mw	u
205 w	206 m	199 m	200 m	211 m	211 mw	
	183 m		176 m	189 st	191 m	s. Text
				160 mw	160 st	$\nu(\text{Au-P})$
						s. Text
116 mw	103 vst		101 vst	93 w	95 vst	
	67 vst	68 w	65, 59 vst		66 vst	
	47 st		47 sh		47 vst	
	28 vst		26 vst		24 vst	
	22 st					

Der oberhalb 400 cm^{-1} liegende Frequenzbereich von PPh_3 und PPh_3 -Komplexen wurde zuletzt von DEACON und GREEN (144), der Bereich $< 400\text{ cm}^{-1}$ von POWELL und JONES (146) gründlich analysiert, wobei die letztgenannten sich u.a. auch mit Ph_3PAuCl und Ph_3PAuBr befaßten; Ph_3PAuI ist bislang offenbar noch nicht untersucht worden. Die in die Tabellen aufgenommenen Zuordnungen gehen im wesentlichen auf die Ergebnisse der genannten Autoren sowie auf die Arbeiten von NAKAMOTO et al. (145) an PPh_3 ,

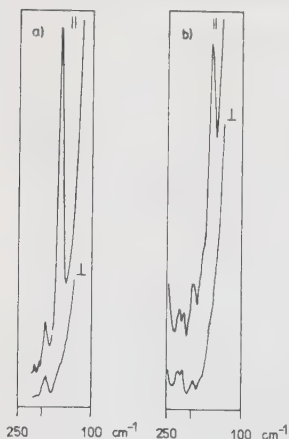
AsPh_3 und BiPh_3 zurück. Die eigenen Messungen ergaben keinerlei Hinweise auf etwa erforderliche Korrekturen. In IR- und Ramanspektren treten zwischen ca. 1600 cm^{-1} und 2900 cm^{-1} zahlreiche Kombinations- und Obertöne auf. Sie blieben in Tabelle 9 unerwähnt, ebensowenig wie versucht wurde, das auffällige Aufspaltungsmuster im C-H-Valenzschwingungsbereich zu analysieren. Die dort zu erwartenden Kombinationsschwingungen $k+m$, $k+n$ usw. (s. Tab. 9 sowie (144)) führen durch Fermi-Resonanz mit geeigneten C-H-Grundschwingungen zu Komplikationen, deren Berücksichtigung und Untersuchung weit von der Thematik dieser Arbeit wegführen müßten.

Als generelles Merkmal der Spektren nicht nur der Phosphan-gold(I)-halogenide, sondern aller hier untersuchten Phosphan-gold-Verbindungen schält sich heraus, daß dem Gebiet zwischen ca. 200 und 280 cm^{-1} besondere Bedeutung zukommt. Die hier auftretenden Schwingungen vom x- und u-Typ reagieren sehr empfindlich auf jede Änderung der Kristallumgebung, wie ein Blick auf Abb. 14 anschaulich macht. Änderungen der Spektren im Bereich $200\text{-}280 \text{ cm}^{-1}$ lassen sich ihrerseits als sichere Indikatoren für strukturelle Veränderungen in der betrachteten Substanz werten. Mit gutem Recht kann hier von einem "fingerprint"-Bereich der Triphenylphosphangold(I)-Verbindungen gesprochen werden, der hinsichtlich der Signifikanz seiner Aussagefähigkeit zwar noch ungeprüft ist, möglicherweise aber zu einem diagnostischen Hilfsmittel bei Strukturdiskussionen werden kann.

Die Zuordnung von $\nu(\text{Au-X})$ und $\nu(\text{Au-P})$ (s. Tab. 10 und 11) gestaltet sich für Ph_3PAuCl und Ph_3PAuBr eindeutig, während sich für den Fall der Iodverbindung Probleme ergeben. $\nu(\text{Au-Cl})$ gibt sich bei plausibler Frequenzlage zusätzlich durch eine Isotopenaufspaltung zu erkennen, die sowohl von der Größenordnung ($332\text{ cm}^{-1}/324\text{ cm}^{-1} = 1,025$; $\sqrt{37/35} = 1,028$) als auch vom Intensitätsverhältnis her dem natürlichen Isotopenverhältnis $^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$ entspricht. $\nu(\text{Au-Br})$ hebt sich wegen der hohen Raman- und IR-Intensität deutlich von den u-Schwingungen ab, in deren Gebiet die Bande fällt. Für beide Verbindungen machen folgende Beobachtungen die Zuordnung von $\nu(\text{Au-P})$ zweifelsfrei (s. auch (146)):

- a) Vergleicht man die Spektren von PPh_3 und Ph_3PAuCl , so stellt man fest, daß zwischen 150 cm^{-1} und 400 cm^{-1} im Fall der Goldverbindung zwei neue Banden auftreten, die bei $330/323\text{ cm}^{-1}$ und 183 cm^{-1} (Ramandaten) liegen. Da $\nu(\text{Au-Cl})$ bereits zugeordnet wurde, muß die niederfrequente Bande $\nu(\text{Au-P})$ sein.
- b) Die Bande bei 183 cm^{-1} ist polarisiert (146), wie dies für $\nu(\text{Au-P})$ unter der in Lösung vorliegenden Symmetrie von C_{3v} oder C_3 erwartet wird.
- c) Beim Übergang von Ph_3PAuCl zu Ph_3PAuBr verschiebt sich die fragliche Bande deutlich - 7 cm^{-1} - in niederfrequenter Richtung. Wegen gleicher Symmetrierassen von $\nu(\text{Au-X})$ und $\nu(\text{Au-P})$ (A_1 unter C_{3v}) ist dieses Verhalten bei zunehmender Kopplung zu erwarten.

Bemerkenswert scheint, daß $\nu(\text{Au-P})$ im Fall der beiden besprochenen Halogenverbindungen zwar hohe Raman-, aber so geringe FIR-Intensität zeigt, daß keine Bande mehr lokalisiert werden kann. Anders bei der Iodverbindung: Hier treten sowohl im Raman- als auch im FIR-Spektrum jeweils zwei Banden auf, die von ihrer Lage her $- 191/189 \text{ cm}^{-1}$ und $160/160 \text{ cm}^{-1}$ (Raman/FIR) der P-Au-I-Gruppierung zuzuschreiben sind. Da die effektiven Massen bzw. die Kraftkonstanten sich im Fall der Liganden PPh_3 und I offenbar einander nähern, wird wegen Kopplung die Zuordnung von Gruppenfrequenzen unrealistisch. Sinnvoller ist es, den Verbindungsteil P-Au-I als pseudozentrosymmetrisches Dreimassenmolekül vom Typ B-A-B' aufzufassen. Die Bande mit hoher Raman-, aber niedriger FIR-Intensität läßt sich dann der pseudosymmetrischen, die Bande bei $191/189 \text{ cm}^{-1}$ mit niedriger Raman-, aber hoher FIR-Intensität der pseudoantisymmetrischen Valenzschwingung zuordnen.



Der Polarisationszustand der Banden (s. Abb. 15 und Tab. 12) entspricht vollständig dieser Deutung. Wie der naheliegende Vergleich mit den homogenen Komplexen $[\text{AuI}_2]^-$ (129) und $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]^+$ (s. Abb. 15b) sowie Kap. 2.2.2.3.) erweist, sind auch die Frequenzlagen plausibel.

Abb. 15 a): Ramanspektrum von Ph_3PAuI in CHCl_3 -Lösung

15 b): Ramanspektrum von $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]\text{NO}_3$ in CHCl_3 -Lösung

Tab. 12: Vergleich von Au-X-Valenzschwingungsfrequenzen

Ph ₃ PAuI		[Au(PPh ₃) ₂] ⁺ NO ₃ ⁻	
IR	Raman	Raman	Zuordnung
189	191 dep.	195 dep.	$\nu_{as}(X-Au-X')$
160	160 pol.	161 pol.	$\nu_s(X-Au-X')$

Eine Besonderheit, die die Spektren von Ph₃PAuBr und Ph₃PAuI kennzeichnet, sei abschließend erwähnt. Für beide Verbindungen gewinnt die niedrigstfrequente Bande des "fingerprint"-Bereichs beachtlich an Intensität (im Fall des Ph₃PAuI zeigt sich dies vor allem im FIR-Spektrum), gleichzeitig ändert sich - immer verglichen mit Ph₃PAuCl - die Frequenzlage: bei Ph₃PAuBr wird die Bande niederfrequent (3 cm⁻¹), bei Ph₃PAuI höherfrequent (8 cm⁻¹) verschoben. Beide Erscheinungen - Intensitätszunahme und Frequenzverschiebung - können darauf zurückgeführt werden, daß $\nu(Au-X)$ wegen der frequenzmäßigen Nachbarschaft zur u-Schwingung $\delta_s(PC_3)$ (beide Schwingungen gehören der Rasse A₁ an) mit dieser in Resonanz tritt.

2.2.2. Die Triphenylphosphangold(I)-pseudohalogenide Ph₃PAuCN und Ph₃PAuSCN; Triphenylphosphangold(I)-nitrat

Für die Triphenylphosphangold(I)-pseudohalogenide Ph₃PAuCN und Ph₃PAuSCN gilt ähnliches wie schon bei den -halogeniden gesagt: Trotz umfangreicher Anwendung z.B. in der Synthese verschiedener Gold-Cluster-Verbindungen sind die Darstellungsmethoden offenbar nie kritisch überprüft worden. Auch hier

galt es, praktikable und rationelle Darstellungsvarianten zu finden, um die Ausgangssubstanzen für spätere Versuche rasch und in größeren Mengen verfügbar zu machen.

2.2.2.1. Darstellung der Verbindungen

Zur Darstellung von Ph_3PAuCN und Ph_3PAuSCN finden sich in der Literatur ausschließlich zeitaufwendige und mitunter umständliche Verfahren. CARIATI et al. (151) gehen z.B. von $\text{K}[\text{Au}(\text{SCN})_2]$ und PPh_3 aus, um Ph_3PAuSCN darzustellen, DeSTEFANO und BURMEISTER (150) empfehlen jedoch den Weg über $\text{Na}[\text{Au}(\text{SCN})_4]$. Die bislang wohl einfachste Variante stammt von KOWALA und SWAN (101): Analog wie bei der bereits beschriebenen Darstellung von Ph_3PAuBr oder Ph_3PAuI soll eine Lösung von Ph_3PAuCl in CHCl_3 mit einer wäßrigen Lösung von KSCN intensiv verrührt werden; Aufarbeiten liefert die gewünschte Substanz.

Die Darstellung von Ph_3PAuCN machte bisher einigen Arbeitsaufwand erforderlich. CARIATI et al. (151) stellten zunächst nach der üblichen langwierigen Prozedur (152) AuCN her, das dann in Ethanol suspendiert mit der stöchiometrischen Menge PPh_3 umgesetzt wurde. NICHOLS und CHARLESTON (153) erhielten die Verbindung durch Einleiten von gasförmigem HCN in eine methanolische Lösung von Triphenylphosphangold(I)-acetat. Ein Versuch derselben Autoren, durch Behandlung von Ph_3PAuCl mit überschüssigem NaCN zum Erfolg zu kommen, war aus thermodynamischen Gründen von vornherein zum Scheitern verurteilt: Wegen der außerordentlich hohen Stabilitätskonstante bildet

Der hier zum Ausdruck kommende trans-Einfluß von Triphenylphosphan kann sehr gut an derartigen linearen zweifach koordinierten Komplexverbindungen studiert werden. Es zeigt sich jedoch (s. hierzu Tab. 13 und 14), daß bei den hier untersuchten Verbindungen die Frequenzwerte $\nu(\text{Au-X})$ bereits so nahe bei $\nu(\text{Au-P})$ liegen, daß Kopplungseffekte sich mit einem eventuellen trans-Einfluß von Triphenylphosphan überlagern und diesen verschleiern.

Tab. 14: Vergleich der Valenzschwingungsfrequenzen von homogenen und inhomogenen Gold(I)-Komplex-Verbindungen

	ν_s	ν_{as}	$(\nu_s + \nu_{as})/2$	$\nu(\text{AuX})$	
$[\text{AuCl}_2]^-$ ^a	329	350	340	330	Ph_3PAuCl
$[\text{AuBr}_2]^-$ ^a	209	254	232	235	Ph_3PAuBr
$[\text{AuI}_2]^-$ ^a	158	210	184	175 ^c	Ph_3PAuI
$[\text{Au}(\text{SCN})_2]^-$	297	(297)	297	295	Ph_3PAuSCN
$[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ ^b	426	442	434	400	Ph_3PAuCN

^aWerte nach BRAUNSTEIN und CLARK (129)

^bWerte nach CHADWICK und FRANKISS (155)

^cMittelwert aus pseudosymmetrischer und
-antisymmetrischer Schwingung

Auffallend ist die niedrige Raman-Intensität von $\nu(\text{Au-C})$ (ähnliches wird auch von $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ berichtet (155)); im IR-Spektrum ist mäßig hohe Absorption zu beobachten. Die den

niederfrequenten Bereich des Ramanspektrums dominierende Bande bei 327 cm^{-1} (im IR-Spektrum sehr schwach) ist depolarisiert und wird daher sinnvoll der "rocking"-Schwingung δ_r (Au-CN) zugeordnet.

Auch Ph_3PAuSCN weicht in seinen schwingungsspektrometrischen Eigenschaften - soweit es den Molekülteil $-\text{AuSCN}$ betrifft - nur wenig von denen des homogenen Komplexes $[\text{Au}(\text{SCN})_2]^-$ ab; die in Tab. 13 und 14 aufgeführten Daten benötigen keinen weiteren Kommentar.

Zur Analyse der Schwingungsspektren von $\text{Ph}_3\text{PAuNO}_3$ hat man anzunehmen, daß infolge O-Koordination die Symmetrie des freien Nitrations von D_{3h} auf C_s erniedrigt wird (ignoriert man den Winkel Au-O-N, so erhält man C_{2v}). Die entarteten Schwingungen des freien Ions spalten je zweifach auf, wie dies im nachstehenden Korrelationsdiagramm gezeigt wird.

D_{3h}		C_{2v}		C_s
$\nu_1 a'_1$	—	a_1	—	a'
$\nu_2 a''_2$	—	b_1	—	a''
$\nu_3 e'$	—	b_2	—	
$\nu_4 e'$	—			

Die mit der Symmetrierniedrigung einhergehende Änderung der Auswahlregeln führt dazu, daß ν_1 des freien Ions nun auch IR-aktiv wird (125).

Der spektrometrische Befund entspricht den Erwartungen. Auffallend ist jedoch das starke Aufspalten von ν_3 , das in einer Größenordnung liegt, ($\Delta = 229 \text{ cm}^{-1}$), die bei einzähnig koordinierendem Nitrat selten angetroffen wird und gewöhnlich den zweizähnigen Liganden charakterisiert (125). Untersucht man daraufhin ν_4 , so stellt man fest, daß auch hier die Aufspaltung mit 46 cm^{-1} ein Ausmaß annimmt, das der von LEVER et al. (156) ermittelten Größenordnung für zweizähniges Nitrat entspricht ($66 - 20 \text{ cm}^{-1}$ gegenüber $26 - 5 \text{ cm}^{-1}$ im einzähnigen Fall). Weitere, vielleicht entscheidende Informationen zu den Koordinationsverhältnissen waren schließlich vom Au-O-Valenzschwingungsbereich zu erhoffen. Bei einzähnig bindendem Nitrat sollte wie bei den anderen einfachen Phosphangold(I)-Verbindungen eine einzige Au-O-Valenzschwingung auftreten, während für den zweizähnigen Liganden eine symmetrische und eine antisymmetrische Schwingung zu erwarten wären.

Aus Raman- und FIR-Spektren scheint hervorzugehen, daß der letztere Fall vorliegt: Die scharfe Bande bei 271 cm^{-1} kann wegen ihrer beachtlichen Intensität kaum zu den höchstfrequenten x-Schwingungen gehören; sie wird der symmetrischen Au-O-Valenzschwingung zugeordnet. Die deutlich zweifach gegliederte, wesentlich intensitätsschwächere Bande bei $308/297 \text{ cm}^{-1}$ geht auf die antisymmetrische Schwingung zurück. Im FIR-Spektrum liegen die Intensitätsverhältnisse umgekehrt, was die getroffene Zuordnung stützt. Die Zersetzlichkeit der Verbindung in Lösung ließ die Aufnahme von Lösungsramanspektren nicht zu.

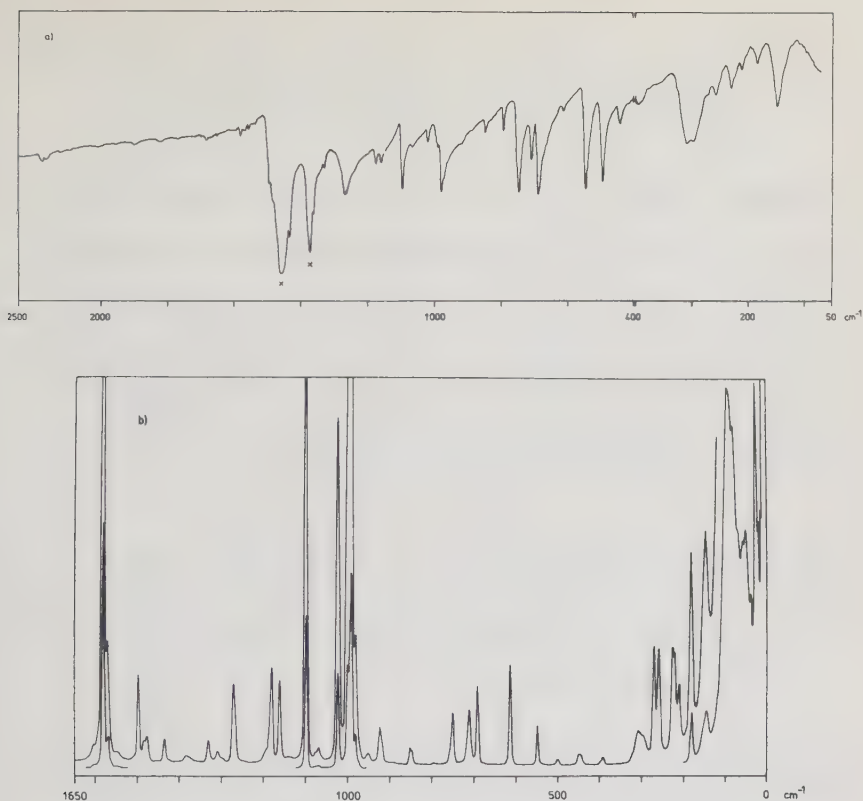


Abb. 17: a) IR-Spektrum und b) Ramanspektrum von $\text{Ph}_3\text{PAuNO}_3$

Die spektrometrischen Indizien für zweizähniges Nitrat und folglich trigonal planare Umgebung des Goldatoms sind gewichtig. Zweifellos muß dieser Befund angesichts der relativ niedrigen Koordinationstendenz von Nitrat überraschen, denn an den bisher bekannten Verbindungen mit Dreierkoordination am Gold(I)-Ion sind ausnahmslos Liganden beteiligt, die starke Bindungen zum Goldatom ausbilden können (94). Eine wünschenswerte röntgenographische Klärung des Sachverhalts scheiterte

bisher an der mangelnden Lösungsstabilität von $\text{Ph}_3\text{PAuNO}_3$, die das Züchten geeigneter Einkristalle nicht gestattete. Mit spektrometrischen Mitteln allein kann nicht sicher unterschieden werden, ob Nitrat an ein einziges Goldatom koordiniert oder ob überbrückende Funktion vorliegt. Der dimere Zustand sollte sich im Au-O-Valenzschwingungsbereich bemerkbar machen, da die möglichen Schwingungen an beiden Goldatomen entweder gleich- oder gegenphasig erfolgen können. Die Aufspaltung von ν_{as} wäre damit zu erklären, kann aber ebenso gut auf Korrelationskopplung zurückzuführen sein.

2.3. Gold(I)-Verbindungen mit Metallokomplexcharakter

2.3.1. Versuche zur Darstellung von Triphenylphosphangold(I)-iodoniumverbindungen

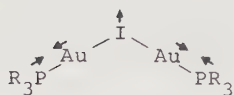
Wie in der Einleitung dargelegt, sollten die Zentralanionen von Metallokomplexen möglichst niedriges Ionisierungspotential und niedrige Elektronenaffinitäten besitzen, mithin möglichst weiche Basen im PEARSONSchen Sinn sein. In der Gruppe der Halogene entspricht Iod diesen Forderungen am besten, weshalb die Synthese von Iodoniumkomplexen einige Erfolgsaussichten versprach.

Folgende Versuche zur Darstellung der gewünschten Verbindungen wurden durchgeführt:

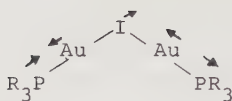
- a) Äquimolare Mengen Ph_3PAuI und $\text{Ph}_3\text{PAuNO}_3$ bzw. $-\text{BF}_4$ wurden in CHCl_3 oder CH_2Cl_2 gelöst, die Lösungen isotherm eingedunstet.

- b) Ph_3PAuI , gelöst in CHCl_3 oder CH_2Cl_2 , wurde mit der halben molaren Menge AgNO_3 oder AgBF_4 umgesetzt, die Lösung isotherm eingedunstet.
- c) $\text{Ph}_3\text{PAuNO}_3$, gelöst in CHCl_3 oder CH_2Cl_2 , wurde mit der halben molaren Menge KI umgesetzt, die Lösung isotherm eingedunstet.
- d) Teile der gemäß a) oder b) erhaltenen Lösungen wurden langsam mit Ether versetzt, um damit die Polarität des Lösungsmittels zu verringern und die Ausfällung von polaren Iodoniumkomplexen zu erreichen.
- e) Äquimolare Mengen Ph_3PAuI und $\text{Ph}_3\text{PAuNO}_3$ wurden in Ethanol suspendiert, wobei ein polarer Iodoniumkomplex bevorzugt in Lösung gehen sollte (die entsprechenden Sulfoniumverbindungen - s. Kap. 2.3.5. - sind ethanollöslich).

Bei allen geschilderten Versuchen wurden lediglich Gemenge der Ausgangssubstanzen zurückerhalten; $\text{Ph}_3\text{PAuNO}_3$ hatte sich teilweise zersetzt. Etwa in Lösung vorliegende Anteile eines Iodoniumkomplexes sollten sich ramanspektrometrisch nachweisen lassen, da unter der zu erwartenden C_{2v} -Symmetrie Aufspalten der pseudoantisymmetrischen Valenzschwingung ν_{as} (I-Au-P) in die beiden Komponenten a) und b) zu erwarten war; sie sollten sich im Polarisationszustand unterscheiden. Ferner war anzunehmen, daß der Mittelwert dieser Banden sich gegenüber ν_{as} (I-AU-P) niederfrequent verschieben würde.



a): A_1



b): B_2

Das Lösungsramanspektrum zeigte jedoch unverändertes Vorliegen von Ph_3PAuI an (das Spektrum wurde in Abb. 15 a) vorgestellt); die auf $\text{Ph}_3\text{PAuNO}_3$ zurückgehende Bande bei 182 cm^{-1} war wegen partieller Zersetzung sehr schwach.

f) Schließlich wurden äquimolare Mengen Ph_3PAuI und $\text{Ph}_3\text{PAuNO}_3$ innig vermengt, gepreßt und in evakuierten Glasampullen getempert. Die gewünschte Umsetzung fand, wie zwischenzeitliche Kontrollen ergaben, nicht statt; ab ca. 145°C trat NO_2 -Entwicklung auf.

Die Existenzfähigkeit inhomogener Metallo-iodoniumkomplexe wurde unter Verwendung von Methylquecksilber- und Triphenylphosphangold(I)-Verbindungen überprüft. In gleicher Weise wie oben beschrieben wurde hierzu MeHgNO_3 oder $-\text{BF}_4$ mit Ph_3PAuI bzw. MeHgI mit $\text{Ph}_3\text{PAuNO}_3$ oder $-\text{BF}_4$ umzusetzen versucht. In keinem Fall konnte die gewünschte neue Verbindung erhalten oder zumindest in Lösung nachgewiesen werden.

Die negativen Ergebnisse decken sich mit den Erfahrungen, die MORELL (61) bei Versuchen zur Darstellung von Mercurioiodoniumkomplexen gesammelt hatte; auch dabei waren Erfolge ausgeblieben.

2.3.2. Versuche zur Darstellung von Bis(triphenylphosphan-gold(I))-cyanoniumverbindungen

Nachdem in Analogie zur MORELLschen Arbeit Auro-iodonium-Verbindungen nicht dargestellt werden konnten, war zu hoffen, daß sich die Analogie - hier im positiven Sinn - auch auf die Versuche zur Darstellung einer Cyanoniumverbindung erstrecken würde. Eine entsprechende Quecksilberverbindung hatte MORELL in Form des Bis(methylmercurio)-cyanoniumnitrats erhalten (55). Vom Präparationsverfahren war anzunehmen, daß es sich ohne Schwierigkeiten auf die Synthese einer analogen Goldverbindung übertragen lassen würde.

Bei der Umsetzung von Ph_3PAuI mit AgCN und AgNO_3 im Molverhältnis 2:1:1 lief jedoch offensichtlich eine andere Reaktion ab als die gewünschte; aus der Lösung in CHCl_3 oder CH_2Cl_2 ließ sich sowohl durch Eindunsten als auch durch Zusatz von Ether eine farblose, kristalline Substanz mit definierter und reproduzierbarer Zusammensetzung isolieren, die zwar Nitrat, aber kein Cyanid enthielt. Sie unterschied sich jedoch sowohl schwingungsspektrometrisch als auch analytisch deutlich von $\text{Ph}_3\text{PAuNO}_3$. Die Lösung enthielt, wie Eindunsten bewies, keine weiteren Substanzen. Eine detaillierte Untersuchung des erhaltenen Produkts wurde zugunsten weiterer Versuche zur Darstellung von $[\text{CN}(\text{AuPPh}_3)_2]\text{NO}_3$ zurückgestellt.

In einer zweiten Versuchsreihe wurden Ph_3PAuCN und $\text{Ph}_3\text{PAuNO}_3$ gemeinsam in CHCl_3 gelöst; Eindunsten oder Ausfällen mittels Ether sollte zur gewünschten Verbindung führen. Sofort nach Herstellen der Lösung begann diese sich jedoch zu trüben;

dann schied sich allmählich ein sehr feiner, langsam flockig werdender grünlichgelber Niederschlag ab. Eine C-, H- und N-Bestimmung an der Substanz ergab keinen Wasserstoff-, niedrigen Kohlenstoff- (5,8%) und etwa gleich hohen Stickstoffgehalt (6,1%); der Goldwert lag bei 87,8%. Von der Zusammensetzung her war damit der Niederschlag als AuCN identifiziert. Die chemischen Eigenschaften - löslich in KCN-Lösung, wieder-ausfällbar mit HCl usw. - und die schwingungsspektrometrische Untersuchung brachten endgültige Gewißheit.

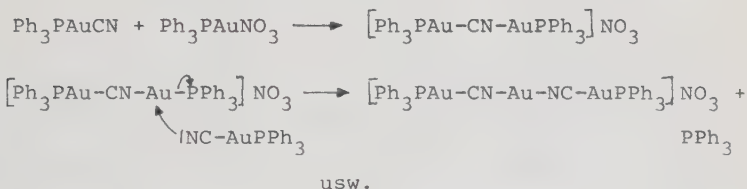
Die aus der verbliebenen Lösung zu isolierende Substanz erwies sich als identisch mit der oben bereits erwähnten und konnte als $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]\text{NO}_3$ identifiziert werden. Auf die schwingungsspektrometrischen Eigenschaften der Verbindung wurde teilweise schon bei der Spektrendiskussion von Ph_3PAu^+ eingegangen. Der interessierende Bereich von Raman-Festkörper- und -lösungs-spektren ist in Abb. 18 und 15b) wiedergegeben, die Daten wurden bereits in Tab. 13 aufgenommen. Im FIR-Spektrum lassen sich

wegen starken Rauschens keine auf die P-Au-P-Gruppierung zurückgehenden Banden lokalisieren.



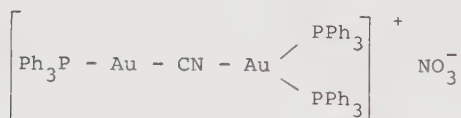
Abb. 18: Ramanspektrum
(100 - 400 cm^{-1}) von
 $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]\text{NO}_3$

Die Reaktion zwischen Ph_3PAuCN und $\text{Ph}_3\text{PAuNO}_3$ kann in der unten skizzierten Weise über einen intermediär existierenden Cyanoniumkomplex in Gang kommen, der nach Substitution des schwach gebundenen Nitrations durch die CN-Gruppe von Ph_3PAuCN entstanden ist. Möglicherweise ist nur für das Starten der Reaktion Vorliegen einer Phosphangoldverbindung wie $\text{Ph}_3\text{PAuNO}_3$ mit schwach koordiniertem ionischem Liganden erforderlich; weiteres Kettenwachstum kann sich zwangsläufig ergeben: lockernder trans-Einfluß der Gruppe $-\text{CN}^\pm$ auf die Phosphanliganden - Au-PR_3 -Komplexe sind ohnehin kinetisch labil - macht deren Substitution durch Ph_3PAuCN möglich; freigesetztes PPh_3 komplexiert $\text{Ph}_3\text{PAuNO}_3$ zu $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]\text{NO}_3$.



Versuche, die zu Beginn der Reaktion wahrscheinlich vorliegende Cyanoniumverbindung oder niedermolekulare Oligomere lösungsramanspektrometrisch nachzuweisen, blieben ohne greifbares Ergebnis. Es ließ sich nicht unterscheiden, ob die registrierte, gegenüber freiem Cyanid höherfrequent verschobene Bande von $\nu(\text{CN})$ (56,61) ausschließlich auf das an Menge allmählich zunehmende, die Lösung trübende AuCN zurückzuführen war oder ob tatsächlich auch gelöste Species für das Zustandekommen dieser Bande eine Rolle spielten.

Um nichts unversucht zu lassen, wurden Umsetzungen von Ph_3PAuCN und $\text{Ph}_3\text{PAuNO}_3$ auch in CH_3CN als gut koordinierendem Lösungsmittel durchgeführt, das als "Konkurrenzligand" zu freigesetztem PPh_3 dessen Koordination an $\text{Ph}_3\text{PAuNO}_3$ womöglich verhindern sollte. Der Reaktionsablauf blieb jedoch unverändert (AuCN - und $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]\text{NO}_3$ -Bildung). Schließlich sollte zugesetztes PPh_3 durch Koordination an $\text{Ph}_3\text{PAuNO}_3$ das gewünschte Ergebnis möglich machen. Da mit gut koordinierenden Liganden trigonal planare Umgebung von Gold(I)-Atomen zu erreichen ist, schien eine Verbindung wie



nicht unvernünftig formuliert. Tatsächlich trat bei der Umsetzung äquimolarer Mengen Ph_3PAuCN , $\text{Ph}_3\text{PAuNO}_3$ und PPh_3 keine AuCN -Abscheidung auf. Es war jedoch auf keine Weise möglich, aus der Lösung andere Verbindungen als Ph_3PAuCN und $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]\text{NO}_3$ zu isolieren.

Ein letzter Versuch, durch Rühren einer Suspension von Ph_3PAuCN und $\text{Ph}_3\text{PAuNO}_3$ in Ethanol etwa entstandene Cyanoniumverbindung in das Lösungsmittel zu extrahieren, blieb ohne Erfolg.

Analog zur Beschreibung im vorigen Kapitel wurde versucht, durch Umsetzung von Ph_3PAuCN mit MeHgNO_3 bzw. $\text{Ph}_3\text{PAuNO}_3$ mit MeHgCN einen inhomogenen Metallokomplex zu synthetisieren. Auch bei diesen Reaktionen schied stets AuCN ab, was für die Reaktandenkombination $\text{Ph}_3\text{PAuNO}_3/\text{MeHgCN}$ überrascht;

immerhin wird hier nicht ein schwach koordinierender Ligand wie Nitrat, sondern das vergleichsweise fest gebundene Cyanidion substituiert. Offenbar ist die Triebkraft der Reaktion, die zu thermodynamisch stabilem AuCN führt, von bemerkenswerter Größe.

2.3.3. Versuche zur Darstellung von Tris(triphenylphosphangold(I)-oxoniumverbindungen

Vor einigen Jahren berichteten NESMEYANOW et al. (106,107), daß ihnen durch Umsetzung von Ph_3PAuCl mit Ag_2O und KBF_4 oder KMnO_4 die Darstellung von $[\text{O}(\text{AuPPh}_3)_3]\text{BF}_4$ bzw. $-\text{MnO}_4$ gelungen sei. Eigene Versuche, die Verbindung zu erhalten, blieben jedoch auch bei Variation von Lösungsmittel und Reaktionstemperatur sowie bei Ersatz der Kaliumsalze durch entsprechende Silberverbindungen wie AgBF_4 , AgClO_4 und AgPF_6 ohne Erfolg. Da unabhängig hiervon durchgeführte Arbeiten ebenso wenig zum gewünschten Ergebnis führten (157), darf angenommen werden, daß die Autoren in ihren ohnehin knappen Bericht essentielle Einzelheiten des Darstellungsverfahrens nicht aufgenommen haben. Die erwähnte Anwendung der Oxoniumverbindung als Synthesereagens spricht dafür, daß die Autoren keinen Fehlinterpretationen erlegen sind und die Verbindung tatsächlich in Händen hatten.

2.3.4. Die Sulfide $S(AuPPh_3)_2$ und $S(AuPPh_3)_2 \cdot CHCl_3$

2.3.4.1. Darstellung und Eigenschaften der Verbindungen

Die Sulfide $S(AuPMe_3)_2$ (109) und $S(AuPEt_3)_2$ (101,102) sind bereits seit einiger Zeit bekannt, $S(AuPPh_3)_2$ konnte jedoch noch nicht dargestellt werden (101). Daß sterische Gründe (gegenseitige Behinderung der sperrigen Liganden) diese Verbindung grundsätzlich instabil machen, schien unwahrscheinlich, da die entsprechende Sulfoniumverbindung $[S(AuPPh_3)_3]Cl$ problemlos zu erhalten ist (101).

Im Verlauf der Untersuchungen zeigte sich, daß $S(AuPPh_3)_2$ ohne größere Schwierigkeiten dargestellt werden kann, in der Regel aber nur dann, wenn durch entsprechende Reaktionsführung der Einbau geeigneter Lösungsmittelmoleküle in das Kristallgitter ermöglicht wird. Ein langsamer Kristallisationsvorgang ist hierzu notwendig.

Die Darstellung ist unkompliziert: Lösungen von Ph_3PAuCl in z.B. CH_2Cl_2 oder $CHCl_3$ werden einige Zeit mit konzentrierten wäßrigen Na_2S -Lösungen verrührt. Aus der organischen Phase läßt sich durch Übersichten mit Ether oder isothermes Verdampfen $S(AuPPh_3)_2$ gewinnen, das stets lösungsmittelhaltig auskristallisiert. Die besten Ergebnisse, was Ausbeute und Einheitlichkeit des Produkts anbelangt, wurden bei Reaktion in $CHCl_3$ erzielt. Das in reproduzierbarer Weise und hoher Ausbeute zu erhaltende kristalline $S(AuPPh_3)_2 \cdot CHCl_3$ wurde daher bevorzugt für die Untersuchungen verwendet. Arbeitet

man in CH_2Cl_2 , CH_3CN , Toluol oder Nitrobenzol, so schwanken die Lösungsmittelgehalte jeweils zwischen ca. 0,5 und 1 mol pro mol Sulfid.

Die lösungsmittelfreie Verbindung kann durch Digerieren einer Suspension von Ph_3PAuCl in Ethanol mit $\text{Na}_2\text{S} \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$ hergestellt werden. Das Produkt ist amorph, enthält stets geringe Mengen von unumgesetztem Ph_3PAuCl und zeigt merkliche Lichtempfindlichkeit. Stabiler ist das durch Ausheizen von kristallinem $\text{S}(\text{AuPPh}_3)_2 \cdot \text{CHCl}_3$ im Vakuum erhaltene solvensfreie Sulfid.

$\text{S}(\text{AuPPh}_3)_2 \cdot \text{CHCl}_3$ bildet farblose, lanzettförmige Kristalle von typisch 1x3 mm Kantenlänge bei sehr geringer Dicke ($< 0,1 \text{ mm}$). Die CHCl_3 -freie Verbindung ist schwach gelbstichig, was auf partielle Zersetzung hindeutet. Wie zu erwarten, ist die elektrische Leitfähigkeit der Lösungen sehr gering; für solvensfreies $\text{S}(\text{AuPPh}_3)_2$ wurde in Nitrobenzol eine molare Leitfähigkeit von $\Lambda = 0,08 \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ gemessen.

Setzt man das Sulfid mit äquimolaren Mengen geeigneter Phosphangold(I)-Verbindungen um, so erhält man quantitativ die entsprechende Sulfoniumverbindung (s. hierzu Kap. 2.3.5.). Reaktion mit Silberverbindungen gemäß der folgenden Gleichung

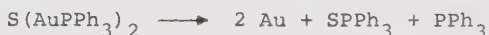


führt zu einem analogen Ergebnis (s. ebenfalls Kap. 2.3.5.).

Aus thermoanalytischen Messungen geht hervor, daß CHCl_3 offenbar sehr fest in das Kristallgitter eingebaut ist; erst bei

145°C wird es - dann allerdings rasch - freigesetzt. Bemerkenswert scheint, daß nur im Fall des $S(AuPPh_3)_2$ und der Sulfoniumverbindungen der Goldgehalt thermogravimetrisch bestimmt werden kann. Bei allen anderen in dieser Arbeit geschilderten Phosphangold(I)-Verbindungen waren bei der Thermogravimetrie unterschiedlich hohe Goldverluste festzustellen.

Nach Aussage der Thermogramme ist folgende Zersetzungsreaktion wahrscheinlich:



2.3.4.2. Schwingungsspektrometrische Untersuchung

IR- und Ramanspektren von $S(AuPPh_3)_2$ sowie $S(AuPPh_3)_2 \cdot CHCl_3$ wurden in Abb. 19 einander gegenübergestellt; die Schwingungsfrequenzen finden sich in Tab. 15 (unterhalb ca. 300 cm^{-1} liefern sich den FIR-Spektren keine verwertbaren Informationen mehr entnehmen).

Die hervorstechenden Charakteristika der Spektren seien kurz angeführt:

- a) Die Au-S-Valenzschwingungen treten bei beachtlich hohen Frequenzen auf.
- b) ν_s liegt bei höherer Frequenz als ν_{as} . Dies impliziert einen Au-S-Au-Winkel, der in der Nähe von 90° liegen dürfte (eine genauere Berechnung folgt später).

- c) Entfernen des eingelagerten CHCl_3 hat keinen Einfluß auf die Frequenzlagen von ν_s und $\nu_{as}(\text{SAu}_2)$.
- d) Entfernt man CHCl_3 , so verschwinden zwei niederfrequente Ramanbanden bei 191 cm^{-1} und 132 cm^{-1} .
- e) Eingelagertes CHCl_3 behält offenbar seine dreizählige Symmetrie; Aufspaltung von ν_4 , ν_5 oder ν_6 , wie sie bei Symmetrierniedrigung von C_{3v} nach z.B. C_s auftreten sollte, wird nicht beobachtet.

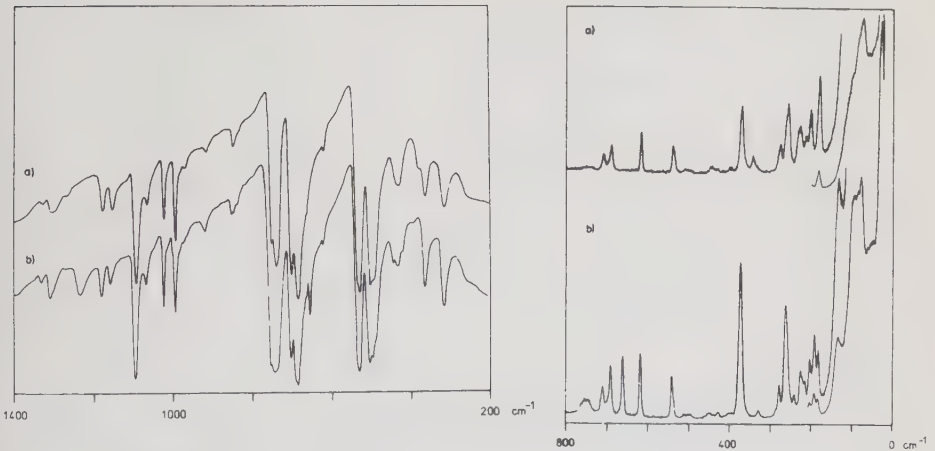


Abb. 19: IR- und Ramanspektrum von a) $\text{S}(\text{AuPPh}_3)_2$ und
b) $\text{S}(\text{AuPPh}_3)_2 \cdot \text{CHCl}_3$

Die unter d) aufgeführten Banden dürften auf Librationsschwingungen der CHCl_3 -Moleküle zurückzuführen sein. Spektrometrisches Vergleichsmaterial scheint nicht zu existieren; aus energetischen Gründen soll die höherfrequente Bande

Librationen um Drehachsen senkrecht zur dreizähligen Symmetrieachse (E-Typ) zugeordnet werden, die niederfrequente Bande Librationen um die dreizählige Drehachse (A_1).

Tab. 15: Schwingungsspektrometrische Daten der Verbindungen $S(AuPPh_3)_2 \cdot CHCl_3$ und $S(AuPPh_3)_2$

$S(AuPPh_3)_2 \cdot CHCl_3$		$S(AuPPh_3)_2$		Zuordnung
IR	Raman	IR	Raman	
2925w				$\nu(CH)$
1237mw				$\delta(H-CCl_3)$
(maskiert)	760w			$\nu_d(CCl_3)$
661w	661m			$\nu_s(CCl_3)$
371m	372mst			$\nu_s(SAu_2)$ und $\delta_s(CCl_3)$
		386w, sh		
		374mw	371m	$\nu_s(SAu_2)$
325m	328vw	322mw	343w	$\nu_{as}(SAu_2)$
	277w		276w	x
	262mst			x und $\delta_d(CCl_3)$
			258m	} x
	240vw			
	225w		228mw	} u
	214vw		214w	
	202w		202mw	
	191mw			$\nu_{Lib}(CHCl_3)$
	182w		182m	$\nu(AuP)$
	132mst			$\nu_{Lib}(CHCl_3)$
	94,84st, sh		98 m, sh	
	77vst, 54sh		76vst	
	26vst		28vst	

Die Zuordnung von $\nu_s(\text{SAu}_2)$ und $\nu_{as}(\text{SAu}_2)$ beruht auf den stark unterschiedlichen Ramanintensitäten der Banden (in den IR-Spektren sind die Intensitäten annähernd gleich). Lösungsranspektren, mit deren Hilfe die Zuordnung zu überprüfen wäre, konnten wegen außerordentlich hoher Fluoreszenz nicht registriert werden.

Aus den gemessenen S-Au-Valenzschwingungsfrequenzen wurden näherungsweise Valenz- und Wechselwirkungskraftkonstante sowie der Bindungswinkel Au-S-Au berechnet. Die WILSONsche FG-Matrix-Methode (125) wurde insoweit vereinfacht, als für ν_s nur die Matrixelemente G_{11} und F_{11} verwendet wurden; aus diesen und aus G_{33} und F_{33} für ν_{as} erhält man die folgenden Frequenzgleichungen:

$$\begin{aligned}\lambda_s &= (f + f') [\mu_{\text{Au}} + \mu_s (1 + \cos \alpha)] \\ \lambda_{as} &= (f - f') [\mu_{\text{Au}} + \mu_s (1 - \cos \alpha)] \\ (\mu_x &= \frac{1}{m_x})\end{aligned}$$

Zur Lösung des Gleichungssystems aus zwei Gleichungen mit drei Unbekannten wird f' als Funktion von f eingeführt: $f' = af$. Mathematische Umformung und Einsetzen von $5,891 \cdot 10^{-7} \text{v}^2$ für λ ergibt die Bestimmungsgleichungen für f und α , die eine Berechnung der Parameter aus den Valenzfrequenzen ermöglichen:

$$f = \frac{5,891 \cdot 10^{-7}}{2} \frac{m_s m_{\text{Au}}}{m_s + m_{\text{Au}}} \left(\frac{\nu_s^2}{1+a} + \frac{\nu_{as}^2}{1-a} \right)$$

$$\cos \alpha = \frac{5,891 \cdot 10^{-7}}{2f} \frac{m_S m_{Au}}{m_S + m_{Au}} \left(\frac{v_S^2}{1+a} - \frac{v_{as}^2}{1-a} \right)$$

Da der Koeffizient a sich erfahrungsgemäß zwischen 0,05 und 0,1 bewegt, erhält man somit die in Tab. 16 mit $S(HgMe)_2$ verglichenen Werte.

Tab. 16: Kraftkonstanten und Bindungswinkel von $S(AuPPh_3)_2$ und $S(HgMe)_2$

	$S(AuPPh_3)_2$	$S(HgMe)_2$ ^{x)}
v_S / cm^{-1}	374	302
v_{as} / cm^{-1}	322	354
f / Ncm^{-1}	1,97	1,78-1,81
f' / Ncm^{-1}	0,10-0,20	0,09-0 18
$\alpha / ^\circ$	84-87	104-107

^{x)} Werte nach MORELL (61)

Der Winkel Au-S-Au ist mit ca. 85° bemerkenswert klein, wenn er sich auch in einer ähnlichen Größenordnung bewegt wie bei den Gold(I)-halogeniden (64-67). Angesichts des Raumbedarfs der sperrigen Phosphanliganden und im Vergleich zur analogen Quecksilberverbindung $S(HgMe)_2$ muß der Befund jedoch als außergewöhnlich gewertet werden; eine röntgenographische Untersuchung der Substanz schien daher geraten.

Die ausgewählten Kristalle von $S(AuPPh_3)_2 \cdot CHCl_3$ waren unter dem Polarisationsmikroskop homogen, zeigten aber unerwartetes

Verhalten: Bei Berühren mit der Präpariernadel zersprangen sie häufig in zahlreiche Bruchstücke; der gleiche Effekt trat gewöhnlich auf, wenn der zum Fixieren auf dem Glasfaden verwendete Zaponlack trocknete und der Kristall dabei anscheinend Spannungen ausgesetzt wurde. Die naheliegende Vermutung, daß keine Einkristalle, sondern Agglomerate von annähernd parallel orientierten Kristalliten vorlagen, fand sich bei den Röntgenjustieraufnahmen bestätigt. Anstelle einzelner scharfer traten jeweils mehrere diffuse Reflexe auf, die zudem schwach waren. Nachdem umfangreiche Kristallisationsversuche zu keinem besseren Ergebnis geführt hatten, wurden die Arbeiten eingestellt.

2.3.5. Die Tris(triphenylphosphangold(I))-sulfoniumverbindungen $[S(AuPPh_3)_3]X$ ($X = Cl, NO_3, ClO_4$ und BF_4)

2.3.5.1. Darstellung und Eigenschaften

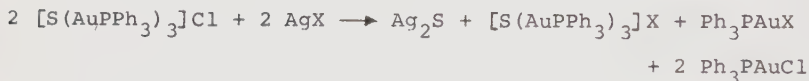
Die Sulfoniumverbindung $[S(AuPPh_3)_3]Cl$ wurde erstmals von KOWALA und SWAN (101) durch Einleiten von H_2S in ethanolische, mit Pyridin versetzte Lösung von Ph_3PAuCl erhalten. Zwei Wege, die vom Sulfid zur Sulfoniumverbindung führen, wurden im Zusammenhang mit den Eigenschaften von $S(AuPPh_3)_2$ bereits erwähnt; sie lassen sich durch die folgenden Reaktionsgleichungen beschreiben:





Nach Gleichung (1) oder (2) erhaltenes $[\text{S(AuPPh}_3)_3]\text{Cl}$ erwies sich als identisch mit der nach KOWALA und SWAN hergestellten Verbindung.

Verlustfreie Metathese von $[\text{S(AuPPh}_3)_3]\text{Cl}$ und Silbersalz ist nicht möglich, stets tritt unter Ag_2S -Abscheidung partieller Abbau auf:



Die Darstellung des Sulfoniumnitrats, -chlorats(VII) oder -tetrafluoroborats erfolgte daher nach der ökonomischeren Variante (2) (wegen der Lösungsinstabilität von Ph_3PAuX mit $\text{X} = \text{NO}_3, \text{ClO}_4$ und BF_4 ist Reaktion (1) nicht praktikabel).

Alle dargestellten Sulfoniumverbindungen sind farblos und feinkristallin. Beim Umfällen aus CHCl_3 kristallisieren $[\text{S(AuPPh}_3)_3]\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{ClO}_4$ und BF_4) stets mit Lösungsmittel aus - $[\text{S(AuPPh}_3)_3]\text{NO}_3$ nicht -, das jedoch bei weitem nicht so fest gebunden ist wie im Fall des $\text{S(AuPPh}_3)_2 \cdot \text{CHCl}_3$; ab etwa 45°C beginnt es zu entweichen, der Gehalt schwankt um einen Mittelwert von ca. 0,5 mol/mol Sulfoniumverbindung.

Gegenüber den einfachen Triphenylphosphangold(I)-verbindungen sowie $\text{S(AuPPh}_3)_2$ zeichnen sich die Sulfoniumkomplexe durch beträchtliche Löslichkeit in Ethanol aus. Derartigen Lösungen

muß jedoch freies Triphenylphosphan zugesetzt werden (101), da man andernfalls veränderte Substanzen zurückerhält (s.hierzu Kap. 2.3.6.).

Die molaren Leitfähigkeiten der in größeren Mengen dargestellten Verbindungen $[S(AuPPh_3)_3]Cl$ und $[S(AuPPh_3)_3]NO_3$ wurden gemessen. Für 10^{-3} M Lösungen in Nitrobenzol ergaben sich folgende Werte, die, wie zu erwarten, deutlich höher lagen als beim $S(AuPPh_3)_2$:

$$\begin{aligned} [S(AuPPh_3)_3]Cl : \quad \Lambda &= 11,2 \, \Omega^{-1} cm^2 mol^{-1} \\ [S(AuPPh_3)_3]NO_3 : \quad \Lambda &\approx 10,1 \, \Omega^{-1} cm^2 mol^{-1} \\ S(AuPPh_3)_2 : \quad \Lambda &= 0,08 \, \Omega^{-1} cm^2 mol^{-1} \end{aligned}$$

Nach den von ANGELICI (158) referierten Daten beträgt der Erwartungsbereich für die molaren Leitfähigkeiten von 1:1-Elektrolyten in Nitrobenzol ca. $20-30 \, \Omega^{-1} cm^2 mol^{-1}$. Die hier gefundenen niedrigeren Leitwerte erklären sich durch hohes Volumen und Masse des Komplexkations.

2.3.5.2. Schwingungsspektrometrische Untersuchung

Die Schwingungsspektren aller vier dargestellten Sulfoniumverbindungen unterscheiden sich nicht wesentlich. Vollständige Spektren wurden daher nur von $[S(AuPPh_3)_3]NO_3$ wiedergegeben, für die restlichen Verbindungen mögen Ausschnitte genügen (die Chlorat(VII)- und die Tetrafluoroboratverbindung sind nach Aussage der Ramanspektren und der Guinieraufnahmen isotyp, die Spektren nahezu gleich). Die spektrometrischen Daten aller

Verbindungen finden sich zusammengefaßt in Tab. 17. Generell ist festzustellen, daß die S-Au-Valenzschwingungen sehr geringe IR-Absorption zeigen (die FIR-Spektren enthalten überhaupt keine verwertbaren Informationen). Lediglich beim $[S(AuPPh_3)_3]NO_3$ gelang es, unter Verwendung eines Polyethylenpreßlings $\nu_{as}(SAu_3)$ durch Ordinatenspreizung deutlich hervorzuheben (Abb. 20 b).*) Für die Berechnung von Kraftkonstanten und Bindungswinkeln wurden daher nur die zuverlässig aus den Ramanspektren zu entnehmenden Daten verwendet.

Deformationsschwingungen der SAu_3 -Gruppierung lassen sich wie alle Schwingungen, deren Frequenz unter ca. 100 cm^{-1} zu erwarten ist, nicht von den diesen Bereich charakterisierenden intensiven Gitterschwingungen trennen.

Anionenschwingungen können unschwer identifiziert werden; Symmetrierniedrigung scheint in keinem Fall vorzuliegen, da eine Aufspaltung der E-Rassen-Schwingungen nicht festzustellen ist.

Charakteristisch für die S-Au-Valenzschwingungen ist, daß ν_s höhere Frequenz aufweist als ν_{as} . Der Frequenzunterschied ist geringer als im $S(AuPPh_3)_2$, für $[S(AuPPh_3)_3]Cl$ scheinen beide Banden zusammenzufallen. Im Lösungsramanspektrum kann nur ν_s (vollständig polarisiert) bei 347 cm^{-1} aufgefunden werden;

*) Herrn B.O'Brien möchte ich an dieser Stelle ausdrücklich für seine Bemühungen bei der Aufnahme von IR-Spektren danken.

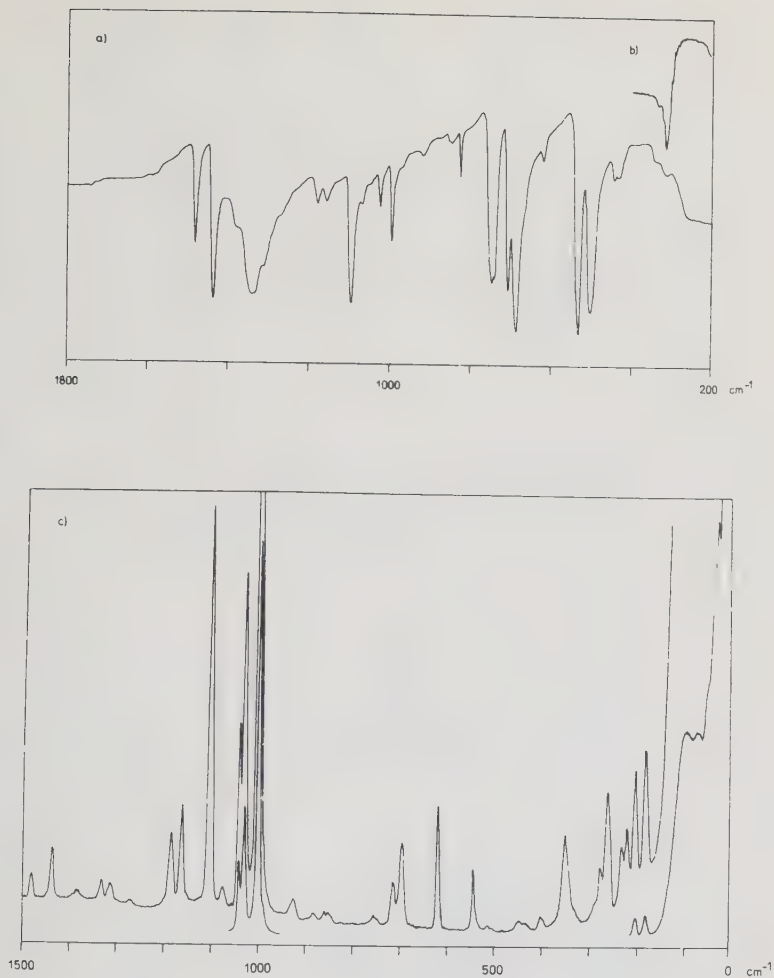


Abb. 20: a)/b) IR-Spektrum und c) Ramanspektrum von
 $[S(AuPPh_3)_3]NO_3$

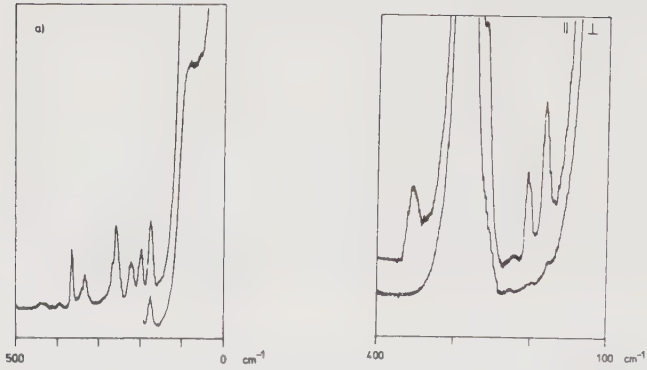


Abb. 21: a) Festkörper- und b) Lösungsramanspektrum
(in CHCl_3) von $[\text{S}(\text{AuPPh}_3)_3]\text{Cl}$

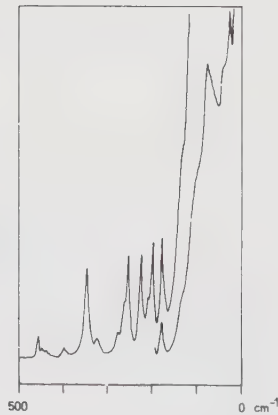


Abb. 22: Festkörper-Ramanspektrum
von $[\text{S}(\text{AuPPh}_3)_3]^+\text{ClO}_4^-$

Tab. 17: Schwingungsfrequenzen von Tris(triphenylphosphangold(I))-sulfoniumverbindungen

[S(AuPPh ₃) ₃]Cl		[S(AuPPh ₃) ₃]NO ₃		[S(AuPPh ₃) ₃]ClO ₄		[S(AuPPh ₃) ₃]BF ₄		Zuordnung
IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	
Festkörper Lösung								
340w	337mw	347mw pol.	345vw	345m	350m		351m	V _S (SAu ₃)
	337		326w	328vw	328w	325w	326w	V _{as} (SAu ₃)
	286vw sh			289vw		279w	277w	x
	270vw sh			276w		266vw sh	266vw sh	
	263m	262mw pol.		260m		259m	260m	u
	226mw	224w dep.		234mw		227m	227m	
	220w sh			219mw		212vw	211vw sh	
	200mw	202mw pol.		201m		201m	202m	
	178m	177m pol.		180m		181m	181m	
	84st			92,70st		139,110w sh	137,106w sh	v(AuP)
			26vst		82vst		83vst	
					32vst		31vst	

ν_{as} - unter C_{3v} -Symmetrie grundsätzlich auch ramanaktiv - besitzt offenbar niedrige Intensität.

Kraftkonstanten der S-Au-Bindung und Au-S-Au-Bindungswinkel wurden nach dem gleichen Verfahren abgeschätzt wie bei $S(AuPPh_3)_2$. Die erforderlichen Frequenzgleichungen (C_{3v}) lauten hier (125):

$$\begin{aligned}\lambda_s &= (f + 2f') [\mu_{Au} + \mu_s (1 + 2\cos\alpha)] \\ \lambda_{as} &= (f - f') [\mu_{Au} + \mu_s (1 - \cos\alpha)]\end{aligned}$$

Mit $f' = af$ und $\lambda = 5,891 \cdot 10^{-7} \nu^2$ erhält man nach Umformen die Bestimmungsgleichungen für f und α :

$$\begin{aligned}f &= \frac{5,891 \cdot 10^{-7}}{3} \frac{m_s \cdot m_{Au}}{m_s + m_{Au}} \left(\frac{\nu_s^2}{1+2a} + \frac{2 \nu_{as}^2}{1-a} \right) \\ \cos\alpha &= \frac{5,891 \cdot 10^{-7}}{3f} \frac{m_s \cdot m_{Au}}{m_s + m_{Au}} \left(\frac{\nu_s^2}{1+2a} - \frac{\nu_{as}^2}{1-a} \right)\end{aligned}$$

Die ermittelten Werte wurden in Tab. 18 den entsprechenden Größen analoger Methylquecksilberverbindungen gegenübergestellt.

Tab. 18: Schwingungsfrequenzen, Kraftkonstanten und Bindungswinkel vergleichbarer Sulfoniumverbindungen

	$[S(AuPPh_3)_3]Cl$	--NO ₃	--BF ₄ /ClO ₄	$[S(HgMe)_3]^+ *$
ν_s / cm^{-1}	337	345	351	260
ν_{as} / cm^{-1}	337	328	326	337
f / Ncm^{-1}	1,85-1,88	1,81-1,83	1,82-1,83	1,63-1,68
f' / Ncm^{-1}	0,09-0,19	0,09-0,18	0,09-0,18	0,08-0,17
$\alpha / ^\circ$	93-95	91-93	90-93	103-105

*) Werte nach MORELL (61)

Um einerseits die Abstufung der Kraftkonstanten innerhalb der Reihe von Verbindungen unterschiedlichen S/Au-Verhältnisses anschaulich zu machen, andererseits den Bezug zu den analogen Quecksilberverbindungen herzustellen, wurde in Abb. 22 das Schwefel/Metall-Verhältnis in Relation zu den Kraftkonstanten gebracht. Der Wert für $[\text{AuS}_2]^{3-}$ wurde aus dem von KRISTEN (43) registrierten Ramanspektrum berechnet, die Kraftkonstante für $[\text{HgS}_2]^{2-}$ konnte von ZÜRBIG (39) übernommen werden. Ersterer Wert ist mit einem gewissen Unsicherheitsfaktor behaftet: Der Komplex $[\text{AuS}_2]^{3-}$ ist nicht zuverlässig zu reproduzieren (159), überdies konnte nur ν_s identifiziert werden; für ν_{as} wurde daher der in grober Näherung um 10% erhöhte Wert von ν_s eingesetzt, was seine Rechtfertigung darin findet, daß entsprechende Frequenzverhältnisse beim $[\text{AuCl}_2]^-$ -Ion (129) und beim gasförmigen HgCl_2 (124,125) vorliegen.

Zur Berechnung von f und f' für das Komplexion $[\text{AuS}_2]^{3-}$ wurden folgende Frequenzgleichungen verwendet (125):

$$\begin{aligned}\lambda_s &= (f + f')\mu_s \\ \lambda_{as} &= (f - f')(2\mu_{\text{Au}} + \mu_s)\end{aligned}$$

Nach Umformen und Einsetzen von $5,891 \cdot 10^{-7} \sqrt{2}$ erhält man

$$\begin{aligned}f &= 5,891 \cdot 10^{-7} m_s \left(\frac{\nu_s^2}{2} + \frac{\nu_{as}^2 m_{\text{Au}}}{4m_s + 2m_{\text{Au}}} \right) \\ f' &= 5,891 \cdot 10^{-7} m_s \left(\frac{\nu_s^2}{2} - \frac{\nu_{as}^2 m_{\text{Au}}}{4m_s + 2m_{\text{Au}}} \right)\end{aligned}$$

Für $[\text{AuS}_2]^{3-}$ ergeben sich demnach: $f = 2,04 \text{ Ncm}^{-1}$

$$f' = 0,09 \text{ Ncm}^{-1}$$

Verhältnis

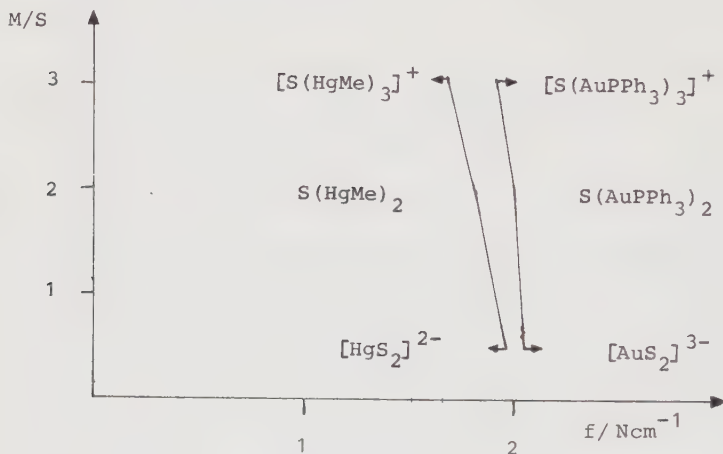


Abb. 23: Vergleich der Kraftkonstanten von analogen Gold- und Quecksilberverbindungen

2.3.6. $[\text{S}_2\text{Au}_5(\text{PPh}_3)_4]\text{ClO}_4$: ein zweikerniger Auro(I)-sulfoniumkomplex?

KOWALA und SWAN (101) schreiben, ohne dies zu begründen, daß beim Umkristallisieren von $[\text{S}(\text{AuPPh}_3)_3]\text{Cl}$ aus Ethanol PPh_3 zuzugeben ist. Unterläßt man diesen Zusatz, so tritt, wie sich zeigte, rasch Gelbfärbung der Lösung ein. Langsames Ausfällen mit Ether oder weitgehendes Eindunsten führt zu schwach gelb gefärbten Produkten, die sich analytisch nicht, spektro-

metrisch nur wenig von der Ausgangsverbindung unterscheiden: $V(SAu_3)$ verschiebt sich um einige Wellenzahlen in höherfrequenter Richtung. Ist die gelbe Verbindung in der Lösung einmal aufgetreten, kann durch Zusatz noch so großer Mengen von PPh_3 keine Entfärbung mehr erreicht werden.

Bei den Versuchen zur Isolierung der Substanz zeigte sich, daß sie nur einen geringen Anteil an der Gesamtmenge des erhaltenen Gemisches stellt; der größte Teil ist unveränderte einkernige Sulfoniumverbindung. Offenbar genügen bereits kleine Mengen freies PPh_3 , wie sie beim Entstehen der gelben Verbindung anscheinend freigesetzt werden, um eine Weiterreaktion zu verhindern.

Durch Eindampfen der ethanolischen Lösung und Extrahieren von PPh_3 mit Ether (die Operationen wurden mehrmals wiederholt), war Anreicherung der neuen Substanz zu erwarten. Da ihre Löslichkeit in $CHCl_3$ geringfügig unter der der zugehörigen einkernigen Sulfoniumverbindung liegt, wurde versucht, durch fraktioniertes Lösen in $CHCl_3$ und fraktioniertes Füllen mit Ether die Reinsubstanz zu isolieren. Ausgehend von $[S(AuPPh_3)_3]ClO_4$ gelang es, ca. 50 mg feinkristallines, zitronengelbes Material zu gewinnen, das sich unter dem Mikroskop in Gestalt von einheitlich rosettenartig miteinander verwachsenen Kristalliten präsentierte.

Im Ramanspektrum (wie bei den Sulfoniumverbindungen in Kap. 2.3.5. waren die FIR-Spektren nicht verwertbar) zeigt sich deutlich höherfrequente Verschiebung der S-Au-Valenzschwingungen

auf 358 cm^{-1} . Eine zusätzliche schwache, aber klar konturierte Bande tritt bei 295 cm^{-1} auf.

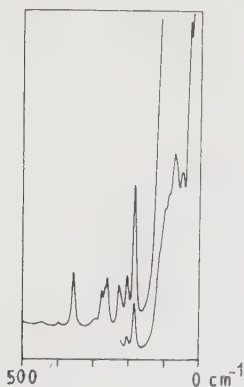
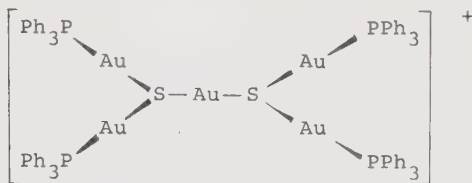


Abb. 24: Ramanspektrum der Verbindung $[\text{S}_2\text{Au}_5(\text{PPh}_3)_4]\text{ClO}_4$

Für die Formulierung als $[\text{S}_2\text{Au}_5(\text{PPh}_3)_4]\text{ClO}_4$ und den untenstehenden Strukturvorschlag (C_{2h} -Symmetrie des Komplexkations) waren folgende Überlegungen und Befunde maßgebend:



- Der erste Reaktionsschritt scheint in dissoziativer Trennung einer Au-P-Bindung zu bestehen; Zusatz von PPh_3 verschiebt das Gleichgewicht zugunsten der undissoziierten Form, was die Gesamtreaktion verhindert.
- Das von der Dissoziation betroffene Goldatom geht mit einem geeigneten Partner eine stabile Bindung ein, die durch nachträglich erfolgenden PPh_3 -Zusatz nicht mehr beeinflusst werden kann. Als Koordinationspartner mit

ausreichend hoher Bindungstendenz kommt nur ein Schwefelatom in Frage.

- c) Die gelbe Färbung ist plausibel: Der zweikernige Sulfoniumkomplex kann als erste Nucleationsstufe auf dem Weg zum tief dunkelbraunen Au_2S verstanden werden; mit der Baugruppe S_2Au_5 liegt ein Ausschnitt aus dessen Gitter vor (160).
- d) Die analytisch ermittelte Zusammensetzung entspricht der Summenformel (wegen der niedrigen Substanzmenge wurden nur C-, H- und Au-Gehalt bestimmt).
- e) Schließlich widerspricht der schwingungsspektrometrische Befund dem Strukturvorschlag nicht. Die peripheren SAu_2 -Gruppen geben Anlaß für die bei 358 cm^{-1} auftretende Bande, während die bei 294 cm^{-1} liegende Bande den Valenzschwingungen der zentralen AuS_2 -Einheit zugeordnet werden kann.

Es soll nicht abgestritten werden, daß der hier geführten Diskussion teilweise das durch Fakten abgestützte solide Fundament fehlt. Da die Strukturvorstellungen erst im Endstadium dieser Arbeit entwickelt wurden, war gezieltes Nachforschen noch nicht möglich. Entspricht der Strukturvorschlag der Wirklichkeit, so sollten sich derartige Verbindungen möglicherweise sehr viel leichter und in größeren Mengen aus z.B. $[\text{S}(\text{AuPPh}_3)_3]\text{ClO}_4$ und $\text{S}(\text{AuPPh}_3)_2$ darstellen lassen, was den Weg zu Leitfähigkeitsmessungen, Molmassenbestimmungen u.a. und nicht zuletzt zur Röntgenstrukturanalyse eröffnen würde.

Tab. 19: Schwingungsfrequenzen der Verbindungen



$[S_2Au_5(PPh_3)_4]ClO_4$		$[S_2Au_5(PPh_3)_4]Cl$		Zuordnung
IR	Raman	IR	Raman	
1097vst				$\nu_3(ClO_4)$
	929m			$\nu_1(ClO_4)$
628m				$\nu_4(ClO_4)$
	461vw			$\nu_2(ClO_4)$
	440vw			
355w	358m	355w	356m	$\nu(SAu_2)$
	294w	287w	295w	$\nu(SAu)$
	276mw		275mw	} x
	267w sh		265 w sh	
	259m		260m	
	224mw		226mw	} u
	206mw		203mw	
	184mst		184mst	$\nu(AuP)$
	98 m sh		101,88 m sh	
	62vst		69vst	
	49st		50st	
	27vst		27vst	

2.3.7. Tetrakis(triphenylphosphangold(I)-ammonium- Verbindungen

Da in der vergleichbaren Quecksilber(II)-Chemie Mercurio-ammoniumkomplexe seit langem gesichert, relativ leicht darzustellen und bereits gut untersucht worden sind (161), lag der Versuch nahe, durch Synthese von Auro(I)-ammonium-Verbindungen das Gebiet der Metallokomplexchemie des einwertigen Goldes auf Zentralatome der V. Hauptgruppe auszudehnen. Die Erfahrungen mit Methylquecksilber als Metalloligand hatten gezeigt, daß die thermische Stabilität von Methylmercuriophosphoniumkomplexen die der Ammoniumverbindungen noch übertraf (162), so daß Phosphor auch als Zentralatom für "aurierte" Verbindungen in Frage kam.

2.3.7.1. Tetrakis(triphenylphosphangold(I))-ammonium- nitrat und -hexafluorophosphat, Darstellung und Eigenschaften

Ein möglicher Syntheseweg zur Darstellung von Auro-ammonium-Verbindungen war durch die Arbeiten von NICHOLS und CHARLESTON (153) an Gold- und von BEITELSCHMIDT (50) an Methylquecksilberverbindungen vorgezeichnet. Erstere hatten gezeigt, daß bei Reaktion von Ph_3PAuOAc mit H-aciden Verbindungen unter Eliminierung von Essigsäure der Säurerest an Gold koordiniert wird. Substitution von Protonen wesentlich geringerer Acidität war BEITELSCHMIDT unter Verwendung von Methylquecksilberalkoholat gelungen; ausgehend von z.B. NH_4ClO_4 konnte er so

$[N(HgMe)_4]ClO_4$ darstellen:



In analoger Weise ließen sich die Verbindungen $[N(AuPPh_3)_4]NO_3$ und $[N(AuPPh_3)_4]PF_6$ erhalten. Hierzu wurde das unter Luftausschluß aus Ph_3PAuCl und K-t-butoxid in 2-Propanol hergestellte Ph_3PAuO -t-Bu mit stöchiometrischen Mengen von festem, trockenem und fein verriebenem NH_4PF_6 oder NH_4NO_3 versetzt. Im ersteren Fall bildete sich spontan ein sehr feinkristalliner, an Menge allmählich zunehmender, seidig glänzender Niederschlag, im letzteren Fall war ein gleichartiger Niederschlag erst nach ca. siebenstündiger Rührzeit festzustellen. Der Analysenbefund entsprach für beide Verbindungen der erwarteten Zusammensetzung.

Versuche, durch Umkristallisieren größere Kristalle zu erhalten, schlugen fehl; sowie sich eine Lösung herstellen ließ, trübte sie sich - ganz gleich, welches Lösungsmittel verwendet wurde - in der Regel innerhalb von 30-60 Sekunden unter zunehmender Goldabscheidung. Diese Lösungsinstabilität muß zweifellos überraschen. Bedenkt man die annähernde Kugelsymmetrie des Komplexkations mit der peripheren Abschirmung durch die Phenylreste, wäre eher das Gegenteil zu erwarten; Abbaureaktionen, die etwa an den Goldatomen oder am zentralen Stickstoffatom ansetzen könnten, sollten stark erschwert sein.

Der Befund verleitet natürlich zu Spekulationen über die Art möglicher Reaktionsabläufe in den verschiedenen Lösungsmitteln; solange noch nicht genügend Substanz für gezielte Untersuchun-

gen zur Verfügung steht, sollen jedoch Erörterungen auf hypothetischer Basis unterlassen werden (das Darstellungsverfahren ist bislang mühsam und verlustreich, da das Ausgangsmaterial $\text{Ph}_3\text{PAuO-t-Bu}$ sich nur unwillig bildet und geringe Löslichkeit zeigt. Die notwendigen hohen Lösungsvolumina erfordern bei Filtrationen hohen Zeitaufwand, was Zersetzungsreaktionen begünstigt. Verbesserungen des Darstellungsverfahrens sind bisher nicht gelungen).

Suspendiert man $[\text{N}(\text{AuPPh}_3)_4]\text{NO}_3$ oder BF_4 in verd. HCl oder wäßriger KCl -Lösung, so tritt Abbau zu Ph_3PAuCl und NH_4^+ bzw. NH_3 ein:



Das Verhalten entspricht somit völlig dem der analogen Methylmercurio-ammonium-Verbindungen (50).

Trotz der Zersetzlichkeit im gelösten Zustand wurden Leitfähigkeitsmessungen durchgeführt. Das für alle Messungen verwendete und bereits beim $\text{S}(\text{AuPPh}_3)_2$ und den Sulfoniumverbindungen erwähnte Lösungsmittel Nitrobenzol war deshalb gewählt worden, weil die Ammoniumverbindungen hierin am längsten (ca. 2 Minuten) ohne erkennbare Zersetzung gelöst blieben. Bei den Messungen war ein Ansteigen des Leitwerts festzustellen, was möglicherweise auf Bildung von NH_4^+ -Ionen hindeutet. Die angegebenen Meßwerte der molaren Leitfähigkeit wurden unmittelbar nach Herstellen der Lösungen ermittelt.

$$[N(AuPPh_3)_4]PF_6: \quad \Lambda = 17,8 \, \Omega^{-1} cm^2 mol^{-1}$$

$$[N(AuPPh_3)_4]NO_3: \quad \Lambda = 13,7 \, \Omega^{-1} cm^2 mol^{-1}$$

Der relativ hohe Leitwert der ersten Verbindung kann auf noch vorhandenes NH_4PF_6 zurückzuführen sein (die Analyse ergab erhöhten Stickstoffgehalt).

Das ^{31}P -NMR-Spektrum wurde ebenfalls sofort nach Herstellen der Lösung in CD_3CN aufgenommen. Als Vergleichssubstanz wurde $[Au(PPh_3)_2]NO_3$ gewählt, da auch hier ein einfach positiv geladenes Komplexkation vorlag. Für die ^{31}P -Resonanz beider Verbindungen war folgender qualitativer Unterschied zu erwarten: Im Fall der Ammoniumverbindung beeinflusst die auf die Molekülperipherie verteilte positive Ladung des Komplexkations vier Phosphoratome, im Fall des $[Au(PPh_3)_2]NO_3$ nur zwei Phosphoratome. Die Phosphoratome der ersteren Verbindung sind also weniger stark entschirmt als die der letzteren, ihre Resonanz sollte folglich bei positiveren τ -Werten auftreten als beim $[Au(PPh_3)_2]NO_3$. Das Meßergebnis entsprach dieser Erwartung: Für $[N(AuPPh_3)_4]NO_3$ ergab sich die chemische Verschiebung zu -28,52 ppm, für $[Au(PPh_3)_2]NO_3$ wurden -44,73 ppm gemessen (äußerer Standard war jeweils 85%ige Phosphorsäure).

Der Atomkern des Goldatoms ^{197}Au besitzt, da die Kernspinquantenzahl größer ist als 1/2 ($I = 3/2$), ein elektrisches Quadrupolmoment ($Q = 0,56 \cdot 10^{-24} cm^2$) (163). Wegen der raschen Quadrupolrelaxation ist jedoch keine auf Spin-Spin-

Wechselwirkung zurückzuführende Aufspaltung der ^{31}P -Resonanzlinie zu beobachten, sondern lediglich Signalverbreiterung.

2.3.7.2. Schwingungsspektrometrische Untersuchung

Wie nicht anders zu erwarten, traten die auf Verwendung von PPh_3 als Stabilisierungsligand zurückzuführenden Schwierigkeiten in der Spektrendiskussion und Bandenzuordnung besonders massiv an den hier untersuchten $\text{Au}(\text{I})$ -ammonium-Verbindungen zutage. Der Vergleich mit z.B. $[\text{N}(\text{HgMe})_4]^+$ oder $\text{C}(\text{HgI})_4$ zeigt, daß von den vier zu erwartenden Schwingungsfrequenzen der tetraedrischen Zentralgruppe NAu_4 nur ν_d (bei $500\text{--}600\text{ cm}^{-1}$) direkt meßbar sein dürfte. Die drei anderen Frequenzen werden in einen Bereich fallen, in dem wegen der sehr intensiven anderen Schwingungsbanden keine sichere Identifizierung und Zuordnung mehr möglich ist ($< 130\text{ cm}^{-1}$).

Da das Schwingungsverhalten von $\text{C}(\text{HgI})_4$ und $[\text{N}(\text{AuPPh}_3)_4]^+$ wegen ähnlicher effektiver Massen von I und PPh_3 vergleichbar sein sollte (die schwingungsmäßige Analogie von I und PPh_3 wurde bereits an dem Paar $\text{Ph}_3\text{PAuI}/\text{Ph}_3\text{PAuNO}_3$ demonstriert; s. Kap. 2.2.1.2.), lassen sich die am $\text{C}(\text{HgI})_4$ angestellten Überlegungen (164) auf die Spektrendiskussion des $[\text{N}(\text{AuPPh}_3)_4]^+$ -Ions übertragen. So wird die neu zum vertrauten Sechsbanden-system ($3x + 3u$) des fingerprint-Bereichs hinzukommende Bande bei 200 cm^{-1} (Raman) der Valenzschwingung $\nu_s(\text{AuP})$ (A_1) zugeordnet, die sowohl Raman- als auch IR-aktive Bande bei 181 cm^{-1} (Raman) bzw. 182 cm^{-1} (IR) der Valenzschwingung $\nu_d(\text{AuP})$ (T_2).

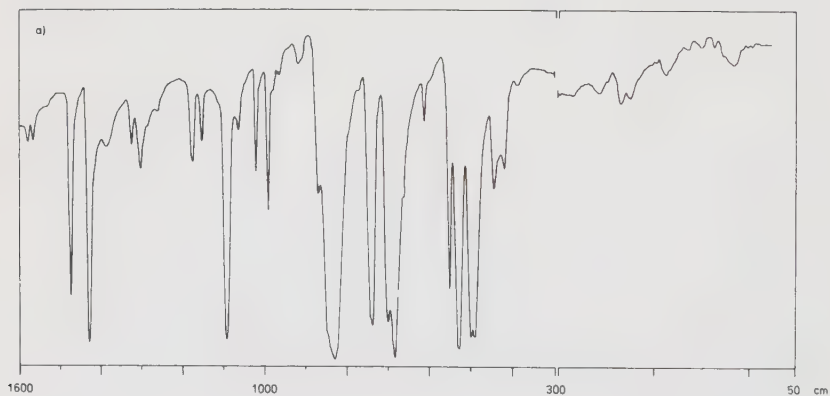
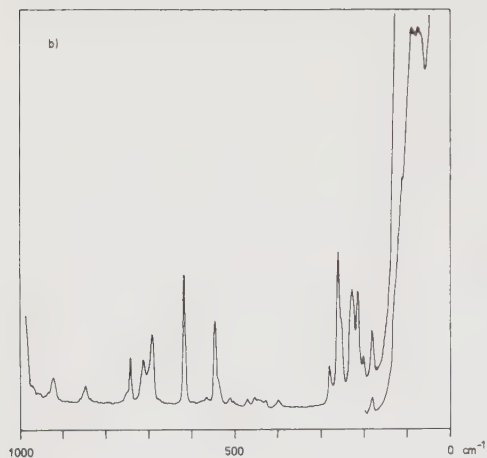


Abb. 25: a) IR-Spektrum und b) Ramanspektrum von



(Frequenzlagen s. Tab. 20)

Tab. 20: Schwingungsfrequenzen der Auro(I)-ammonium-komplexverbindungen

[N(AuPPh ₃) ₄]NO ₃		[N(AuPPh ₃) ₄]PF ₆		Zuordnung
IR	Raman	IR	Raman	
1349st				
1340st	1039mst	836vst		$\nu_3(\text{NO}_3)$
				$\nu_1(\text{NO}_3)$
829w	820vw			$\nu_3(\text{PF}_6)$
				$\nu_2(\text{NO}_3)$
			743m	$\nu_1(\text{PF}_6)$
703m	697w			$\nu_4(\text{NO}_3)$
			566vw	$\nu_2(\text{PF}_6)$
		558st		$\nu_4(\text{PF}_6)$
(maskiert)	537w sh	(maskiert)	537w	$\nu_d(\text{NAu}_4) (T_2)$
508st		506st		
			468vw	$\nu_5(\text{PF}_6)$
	283w		281 w	} x
261w	261mst	258w	260mst	
			253w sh	
233w	230m	232w		} u
224w	226m	220w	226m	
	214m		213m	
	200w		200w	$\nu_s(\text{AuP}) (A_1)$
182vw	181mw	182w	181mw	$\nu_d(\text{AuP}) (T_2)$
	128m sh		124m sh	$(\nu_s + \delta_d)(\text{NAu}_4)?$
117w	113w sh	113w	110m sh	
	99vst		89vst	
	79vst		76vst	
	40m sh		37m sh	

In Tab. 21 wurden die Schwingungsfrequenzen von $[\text{N}(\text{AuPPh}_3)_4]^+$, $[\text{N}(\text{HgMe})_4]^+$ und $\text{C}(\text{HgI})_4$ mit ihren Zuordnungen einander vergleichend gegenübergestellt.

Tab. 21: Schwingungsfrequenzen vergleichbarer tetraedrisch gebauter Metallkomplexverbindungen

$[\text{N}(\text{AuPPh}_3)_4]^+$		a) $\text{C}(\text{HgI})_4$		b) $[\text{N}(\text{HgMe})_4]^+$		Zuordnung
IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	
506st	537w	669w	673w	606vst		} $\nu_d(\text{ZM}_4)(\text{T}_2)$
		607w	608w	584vst		
		590w	591w			
	200		200			$\nu_s(\text{ML})(\text{A}_1)$
182w	181mw	172vst	172m			$\nu_d(\text{ML})(\text{T}_2)$
			169sh			
	124/128m		145w			$(\nu_s + \delta_d)(\text{ZM}_4)(\text{T}_2)$
	ca. 95		98vst		141	$\nu_s(\text{ZM}_4)$

a) Werte nach BREITINGER et al. (164) Z = Zentralatom

b) Werte nach BEITELSCHMIDT (50) M = Metallatom

L = Ligand

2.3.8. Versuche zur Darstellung von Tetrakis(triphenylphosphangold(I))-phosponium-Verbindungen

Für Versuche zur Darstellung von Tetrakis(triphenylphosphangold(I))-phosponium-Verbindungen bot sich ein Verfahren an, das von GESKE (49) erfolgreich - wenn auch bei sehr geringen Ausbeuten - zur Darstellung von $[P(HgMe)_4]PF_6$ praktiziert worden war. Um allzu niedrigen Ausbeuten vorzubeugen, wurde ähnlich wie bei den Auro(I)-ammonium-Verbindungen von Phosphangold(I)-alkoholat ausgegangen.

Unter Stickstoffspülung wurde trockenes PH_3 in vier hintereinandergeschaltete Reaktionsgefäße geleitet, die

a) $Ph_3PAuO-t-Bu$ und Ph_3PAuNO_3 ,

b) $Ph_3PAuO-t-Bu$ und Ph_3PAuBF_4 ,

c) $Ph_3PAuO-t-Bu$ und Ph_3PAuPF_6

jeweils im Verhältnis 3:1 sowie

d) nur $Ph_3PAuO-t-Bu$ enthielten; Lösungsmittel war in allen Fällen abs. 1-Butanol. Der Reaktionsablauf erwies sich als nahezu gleich: Zu Beginn des Einleitens von PH_3 färbten sich die kräftig gerührten Lösungen prächtig rubinrot, dann schied sich unter Trübung allmählich ein brauner Niederschlag ab. Nach Beendigung des Versuchs und Absetzen der Niederschläge waren die überstehenden Lösungen in den Gefäßen a)-c) nach wie vor kräftig dunkelrot gefärbt mit nur geringen Schattierungsunterschieden; Lösung d) war schwach braun. Der Niederschlag erwies sich in allen Fällen als nahezu reines Gold;

beim Glühen trat jeweils ein Gewichtsverlust von ca. 0,5% auf. Aus den Lösungen konnte nach Eindunsten und Extrahieren mit Ether PPh_3 erhalten werden, das jeweils 93-96% des Phosphorgehalts der eingesetzten Phosphangoldverbindungen entsprach. Die verbliebenen, aus den Lösungen a)-c) als etherunlösliche Rückstände angefallenen Substanzen lösten sich wieder unter der ursprünglichen Rubinrotfärbung in 1-Butanol. Versuche, die in sehr geringen Mengen vorliegenden Verbindungen zu analysieren und zu identifizieren, wurden nicht unternommen, da Reaktionsablauf und damit Art der Produkte einleuchtend zu erklären sind: Die offenbar stattfindende Redoxreaktion zwischen Gold(I) und PH_3 führt nahezu quantitativ zum elementaren Gold; die zunächst festzustellende Rotfärbung deutet auf phosphanstabilisierte Goldcluster hin, die in derartigen Lösungen erste Nucleationsstufen des elementaren Goldes darstellen dürften. Auch die verbliebenen Rückstände sollten als Goldcluster-Verbindungen zu interpretieren sein, denen aufgrund ihrer Farbe die Zusammensetzung $[\text{Au}_{11}(\text{PPh}_3)_7]\text{X}_3$ (25-28) zukommen dürfte. Daß in Lösung d) zum Schluß keine Rotfärbung mehr auftrat, leuchtet ein: Wegen des Fehlens geeigneter Anionen sind Cluster-Verbindungen hier nicht beständig.

3. Zusammenfassung

3.1. Die Verbindungen $K[Au(SCN)_2]$ und $Na[Au(SCN)_2]$ wurden nach verbessertem Verfahren dargestellt und eingehend schwingungsspektrometrisch sowie UV-spektrometrisch untersucht.

Die registrierten UV-Spektren stimmen insgesamt wenig mit den bislang berechneten Energieniveaus des Komplexanions $[Au(SCN)_2]^-$ überein; Gründe hierfür wurden diskutiert.

Die Zuordnung der IR- und Ramanspektren erwies sich als weitgehend unproblematisch, für Besonderheiten im Au-S-Valenzschwingungsbereich konnten plausible Erklärungen gefunden werden. Auf Basis der schwingungsspektrometrischen Befunde wurden Alternativmöglichkeiten zur Geometrie des Komplexanions im Kristallverband diskutiert.

3.2. Die Schwingungsspektren der lange bekannten und mehrfach röntgenographisch analysierten Verbindung $Na_3[Au(S_2O_3)_2] \cdot 2 H_2O$ wurden auf der Grundlage kompletter Datensätze (IR-, FIR- und Raman-Festkörper- sowie Raman-Lösungsspektren) eingehend diskutiert. Bisher ermittelte schwingungsspektrometrische Beurteilungskriterien zur Art der Koordination von $S_2O_3^{2-}$ konnten für den Fall der S-Bindung bestätigt und erweitert werden. Durch Einbeziehung der Schwingungsspektren von $Na_3[Au(S_2O_3)_2] \cdot 2 D_2O$ war Zuordnung von H_2O , HDO - und D_2O -Librations- und Translationsschwingungen möglich.

3.3. Das System $\text{H}_2\text{O}, \text{Au}^{3+}, \text{Au}^+, \text{SO}_3^{2-}$ wurde schwingungsspektrometrisch untersucht. Es konnte nachgewiesen werden, daß der Gold(I)-Sulfito-Komplex höhere Stabilität besitzt als der Gold(III)-Sulfito-Komplex und bei geeigneten Bedingungen als einzige Goldverbindung in Lösung vorliegt. Unter Berücksichtigung der spektrometrisch gewonnenen Erkenntnisse wurde ein Verfahren zur Reindarstellung von $\text{Na}_3[\text{Au}(\text{SO}_3)_2] \cdot \text{aq}$ entwickelt. Die schwingungsspektrometrischen Eigenschaften erwiesen sich als konsistent mit der Formulierung der Verbindung. Von Bedeutung für die galvanische Vergoldung mittels Sulfitbädern kann möglicherweise die Beobachtung werden, daß wäßrige Lösungen von Bissulfitaurat(I) durch Zusatz von wenig Ethanol zu stabilisieren sind.

3.4. Einige Verbindungen des Typs Ph_3PAuX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{CN}, \text{SCN}$ und NO_3) wurden dargestellt und schwingungsspektrometrisch untersucht. Durch z.T. weitgehende Verbesserung der Darstellungsverfahren sind bei geringem Zeitaufwand sehr hohe Ausbeuten möglich.

Die Valenzschwingungen der Baugruppe P-Au-X wurden zugeordnet. Im Fall des Ph_3PAuI erwies sich eine Unterscheidung von Gruppenfrequenzen als nicht mehr möglich. Sinnvolle Zuordnungen konnten nur unter Annahme von Pseudozentrosymmetrie ($D_{\infty h}$) für die Baugruppe P-Au-I getroffen werden, da man ähnlich wie bei $[\text{AuI}_2]^-$ und $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]^+$ eine symmetrische und eine antisymmetrische Valenzschwingung findet.

Für die Verbindung $\text{Ph}_3\text{PAuNO}_3$ läßt sich aus den schwingungsspektrometrischen Ergebnissen trigonal planare Koordination am Goldatom ableiten, was wegen der geringen Koordinationstendenz des Nitrations und in Anbetracht der ansonsten dominierenden linearen Zweierkoordination am Gold(I)-Ion bemerkenswert scheint. Eine Entscheidung darüber, ob Nitrat überbrückend fungiert oder an ein einziges Goldatom koordiniert, war auf der Basis der schwingungsspektrometrischen Eigenschaften nicht möglich.

3.5. Umfangreiche Versuche zur Darstellung von Bis(triphenylphosphangold(I))-iodonium- und cyanoniumverbindungen blieben ohne Erfolg. Während für den ersteren Fall keine Reaktion der verwendeten Ausgangsverbindungen festzustellen war, ergab sich für den letzteren Fall unerwarteter Reaktionsverlauf: Ph_3PAuCN und z.B. $\text{Ph}_3\text{PAuNO}_3$ setzten sich zu AuCN und $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]\text{NO}_3$ um. Analoge Ergebnisse wurden bei allen Versuchsvarianten erhalten. Entsprechende Versuche zur Darstellung inhomogener Cyanoniumkomplexe unter Verwendung von Phosphangold(I)- und Methylquecksilberverbindungen führten ebenfalls zu AuCN -Abscheidung.

3.6. Die Verbindungen $\text{S}(\text{AuPPh}_3)_2$ und $\text{S}(\text{AuPPh}_3)_2 \cdot \text{CHCl}_3$ wurden erstmalig dargestellt und untersucht. Die gemessene molare Leitfähigkeit entspricht der Formulierung als nicht-ionische Verbindung.

Der feste Einbau von CHCl_3 in das Gitter von $\text{S}(\text{AuPPh}_3)_2$ ist bemerkenswert; erst von ca. 140°C ab wird das Solvens freigesetzt.

Aus den S-Au-Valenzschwingungsfrequenzen wurden die Kraftkonstanten f und f' sowie der Au-S-Au-Bindungswinkel berechnet. Die Kraftkonstanten liegen etwas über denen der vergleichbaren Methylquecksilberverbindung, der Bindungswinkel erwies sich mit $84-87^\circ$ als außerordentlich klein.

3.7. Verbindungen des Typs $[S(AuPPh_3)_3]X$ ($X = Cl, NO_3, BF_4$ und ClO_4) wurden dargestellt, die drei letzteren erstmalig. Ihre molare Leitfähigkeit liegt in einer für ionische 1/1-wertige Verbindungen plausiblen Größenordnung. Wie zu erwarten, sind die aus den Schwingungsfrequenzen berechneten Kraftkonstanten kleiner als die der Neutralverbindung $S(AuPPh_3)_2$, übertreffen aber wiederum die der vergleichbaren Methylquecksilberverbindung. Der Bindungswinkel ist größer als beim $S(AuPPh_3)_2$, mit $90-95^\circ$ aber immer noch bemerkenswert klein.

3.8. Durch Ausnutzen einer in ethanolischer Lösung offenbar eintretenden PPh_3 -Eliminierung konnte in geringer Menge aus $[S(AuPPh_3)_3]ClO_4$ eine neue Verbindung erhalten werden, der die Zusammensetzung $[S_2Au_5(PPh_3)_4]ClO_4$ zukommt. Sie wird als zweikerniger Sulfoniumkomplex formuliert, in dem ein Goldatom Brückenfunktion einnimmt. Die bisher festgestellten Eigenschaften decken sich mit dieser Vorstellung.

3.9. Als erste Auro(I)-Komplexe, in denen mit Stickstoff ein Vertreter der V. Hauptgruppe als Zentralatom fungiert, wurden die Verbindungen $[\text{N}(\text{AuPPh}_3)_4]\text{NO}_3$ und $[\text{N}(\text{AuPPh}_3)_4]\text{PF}_6$ synthetisiert. Versuche, auf ähnlichem Weg entsprechende Phosphoniumkomplexe zu erhalten, blieben ohne Erfolg. Stets trat nahezu quantitative Reduktion von Gold(I) durch PH_3 zu metallischem Gold auf; daneben dürften in Lösung geringe Mengen von Gold-Cluster-Verbindungen entstanden sein, die wegen ihrer roten Farbe mit bereits bekannten kationischen Clustern vom Typ $[\text{Au}_{11}(\text{PPh}_3)_7]^{3+}$ in Beziehung gesetzt wurden.

Wie zu erwarten, liegt die chemische Verschiebung der ^{31}P -Resonanz für $[\text{N}(\text{AuPPh}_3)_4]^+$ bei positiveren Werten als für das als Vergleichssubstanz dienende $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]^+$. Spin-Spin-Wechselwirkung zwischen ^{31}P und ^{197}Au macht sich lediglich in Signalverbreiterung sichtbar.

Die schwingungsspektrometrischen Eigenschaften wurden denen des vergleichbaren Komplexkations $[\text{N}(\text{HgMe})_4]^+$ sowie denen der Verbindung $\text{C}(\text{HgI})_4$ gegenübergestellt.

4. Experimenteller Teil

4.1. Darstellung der Verbindungen

Wegen der Disproportionierungsneigung und der Lichtempfindlichkeit vieler der untersuchten Verbindungen mußte grundsätzlich bei allen Umsetzungen möglichst rasch und unter Ausschluß von kurzwelligem Licht gearbeitet werden. Um letzterer Bedingung zu genügen, wurde der Reaktionsraum bei den zumeist verwendeten Schlenkrohren mit passenden Lichtschutzhüllen aus braunem Glas abgeschirmt, die z.B. durch Zerschneiden geeigneter Flaschen leicht herzustellen sind.

4.1.1. Darstellung der Acido-Komplexverbindungen

4.1.1.1. $K[Au(SCN)_2]$, $Na[Au(SCN)_2]$ (72)

In eine Lösung von 1,50 g (18,5 mmol) NaSCN in 50 ml Wasser läßt man unter kräftigem Rühren gleichzeitig aus zwei Büretten eine Lösung von 2,50 g (6,3 mmol) $H[AuCl_4] \cdot 3 H_2O$ in 20 ml Wasser und eine konzentrierte wäßrige Na_2SO_3 -Lösung eintropfen. Die Zugabegeschwindigkeit beider Reagentien soll so bemessen sein, daß während des Reaktionsablaufs eine schwache braunrote Tönung der Lösung erhalten bleibt. Durch vorsichtige Zugabe der letzten erforderlichen Tropfen Na_2SO_3 -Lösung vervollständigt man die Umsetzung; die Lösung ist nun farblos. Man säuert mit verd. H_2SO_4 an und schüttelt das

entstandene $\text{H}[\text{Au}(\text{SCN})_2]$ mit 2 x 50 ml Ether aus. Die etherische Lösung wird so lange mit stark verdünnter H_2SO_4 gewaschen, bis das Waschwasser nur noch schwache Thiocyanatreaktion zeigt. Durch Eintragen von festem KHCO_3 bzw. NaHCO_3 wird die Kalium- bzw. die Natriumverbindung abgeschieden. Nach Abgießen des Ethers extrahiert man das Kristallisat mit abs. Ethanol und isoliert durch rasches Abziehen des Lösungsmittels die Goldverbindung. Wegen der beträchtlichen Etherlöslichkeit von $\text{Na}[\text{Au}(\text{SCN})_2]$ wird ein hoher Anteil der Verbindung durch Eindunsten der etherischen Lösung erhalten.

Ausbeute: K-Verbindung:

K-Verbindung: 0,98 g = 2,8 mmol $\hat{=}$ 87%

Na-Verbindung: 0,84 g = 2,4 mmol $\hat{=}$ 80%

Analytik

Durch Abrauchen mit konz. H_2SO_4 und Glühen bei 700°C wurde (Na+Au) bestimmt; nach Auswaschen mit Wasser und Glühen erhält man den Au-Wert. C- und N-Gehalt wurden nach den bekannten Verfahren der Mikroanalyse ermittelt.

	Au	Na	K	S	C	N	
ber.:	55,91		11,10	18,19	6,82	7,95	%
gef.:	56,23		10,94		6,69	7,84	%
ber.:	58,60	6,84		19,07	7,14	8,33	%
gef.:	58,28	6,66			6,83	8,12	%

4.1.1.2. $\text{Na}_3 [\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (131)

0,97 g (3,0 mmol) AuI werden unter kräftigem Rühren in 30 ml 50%ig ethanolischer Lösung von 0,45 g (3,0 mmol) NaI gelöst und sofort mit 1,49 g (6,0 mmol) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ in 20 ml Wasser versetzt. Unter fortwährendem leichtem Rühren gibt man langsam so lange 96%iges Ethanol zu, bis die Fällung vollständig ist. Zur Reinigung löst man in der geringstmöglichen Menge 50%igem Ethanol und fällt durch langsames Zugeben von 96%igem Ethanol wieder aus.

Analytik

Da die Verbindung bekannt ist, genügte als Reinheitskontrolle die Bestimmung des Goldgehalts, die wie oben durchgeführt wurde.

ber.: 55,29% Au

gef.: 55,41% Au

4.1.1.3. $\text{Na}_3 [\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2] \cdot 2 \text{D}_2\text{O}$

Durch Auflösen von $\text{Na}_3 [\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in D_2O und Ausfällen mit CD_3OD wurde die deuterierte Verbindung dargestellt. Die Operation wurde zweimal wiederholt.

4.1.1.4. $\text{Na}_3 [\text{Au}(\text{SO}_3)_2] \cdot \text{aq}$

Zu 45 ml einer auf 40°C temperierten wäßrigen Lösung von 1,44 g (11,4 mmol) Na_2SO_3 , der 0,46 g (11,4 mmol) NaOH und 5 ml Ethanol zugesetzt wurden, tropft man langsam unter kräftigem

Rühren eine Lösung von 1,50 g (3,8 mmol) $\text{H}[\text{AuCl}_4] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$. Nach Abfiltrieren von etwa ausgeschiedenem Gold gibt man langsam soviel 96%iges Ethanol zu, bis der voluminöse, flockige, intensiv maisgelbe Niederschlag nicht mehr zunimmt. Man löst nach Abfiltrieren in wenig Wasser und setzt gesättigte $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lösung bis zur vollständigen Fällung zu. Den abzentrifugierten Niederschlag digeriert man 5 Minuten mit kalter Na_2CO_3 -Lösung. Nach nochmaligem Abzentrifugieren zerstört man in der farblosen Lösung überschüssiges CO_3^{2-} mit verd. Essigsäure und fällt mit 96%igem Ethanol. Wiederholen der Operation ist notwendig.

Ausbeute: 1,02 g = 2,8 mmol (berechnet als $\text{Na}_3[\text{Au}(\text{SO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$)
 $\hat{=}$ 61%

Analytik

Durch Zugabe einiger Tropfen verd. H_2O_2 zur erhitzten wäßrigen Lösung der Goldverbindung erhält man quantitativ metallisches Gold und Sulfat. Das abgeschiedene Gold wurde auf einem aschefreien Filter gesammelt und nach Veraschen und Glühen ausgewogen, der Sulfitgehalt war über eine Sulfatbestimmung in der filtrierten Lösung zu ermitteln. Alternativ wurde Gold durch Abrauchen mit konz. H_2SO_4 bestimmt, wobei gleichzeitig der Na-Gehalt ermittelt wurde.

Zur Kontrolle wurde der Sulfitgehalt noch iodometrisch bestimmt (Versetzen mit überschüssiger 0,1 n KI_3 -Lösung und Rücktitration mit Thiosulfat; AuI störte nicht).

	Na	Au	SO ₃	H ₂ O	
ber.:	16,19	46,22	37,57		%
gef.:	15,25	42,54	35,42	7,07	%
gef.*):	16,41	45,77	38,11		%

*) Auf wasserfreie Verbindung rückgerechnete Werte

4.1.2. Darstellung der einfachen Triphenylphosphan-gold(I)-Verbindungen

4.1.2.1. Ph₃PAuCl

In eine Lösung von 10,00 g (25,4 mmol) H[AuCl₄] · 3 H₂O in 50 ml Ethanol läßt man mit mäßiger Geschwindigkeit und unter Rühren 13,32 g (50,8 mmol) PPh₃, gelöst in einer 1:1-Mischung von Ethanol und Ether, einfließen. Das Verschwinden der Gelbfärbung signalisiert quantitative Umsetzung. Den abfiltrierten Niederschlag wäscht man in kleinen Portionen mit insgesamt 50 ml Ethanol, dann mehrmals mit Ether.

Ausbeute: 12,40 g = 25,1 mmol $\hat{=}$ 98%

Analytik

Zur Reinheitskontrolle der Substanz genügte C- und H-Bestimmung; zusätzlich wurde noch der Goldgehalt ermittelt. Hierzu wurde die Substanz mit konz. H₂SO₄ befeuchtet und bis zum Auftreten von SO₃-Nebeln erhitzt. Nach Aufnehmen mit halbkonzentrierter H₂SO₄ wurde mit Wasser verdünnt, durch einen A₁-Filtertiegel filtriert, gewaschen und bei 700°C geglüht.

	Au	C	H	
ber.:	39,82	43,69	3,05	%
gef.:	39,68	43,59	3,02	%

4.1.2.2. Ph_3PAuBr und Ph_3PAuI

Durch Digerieren einer Lösung von Ph_3PAuCl in CHCl_3 mit der

a) dreifachen molaren Menge KBr oder

b) zweifachen molaren Menge feingepulvertem KI

erhält man die gewünschten Verbindungen. Die Reaktionszeit beträgt bei a) 60, bei b) 30 Minuten. Nach Abfiltrieren und Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand mehrmals mit Wasser ausgewaschen, das zur besseren Benetzung 5 Vol% Ethanol enthielt.

Ausbeuten: 98%

Zur Reinheitskontrolle genügten C- und H-Bestimmung.

<u>Ph_3PAuBr</u>	C	H	
ber.:	40,09	2,80	%
gef.:	40,36	2,87	%

<u>Ph_3PAuI</u>			
ber.:	36,88	2,58	%
gef.:	36,85	2,50	%

4.1.2.3. Ph_3PAuCN , Ph_3PAuSCN und $\text{Ph}_3\text{PAuNO}_3$

Lösungen von jeweils etwa 2 g Ph_3PAuCl in 20 ml CHCl_3 wurden mit 105% der berechneten Menge feingepulvertem AgCN , AgSCN oder AgNO_3 60 Minuten lang kräftig gerührt (bei AgNO_3 nur 30 Minuten). Nach Abfiltrieren und Abziehen des Lösungsmittels liegt bereits die Reinsubstanz vor.

Ausbeuten: Ph_3PAuCN 96,3%; Ph_3PAuSCN 94,8%;
 $\text{Ph}_3\text{PAuNO}_3$ 88,2%

Zur Reinheitskontrolle genügte Ermittlung von C-, H- und N-Gehalt.

	C	H	N	
<u>Ph_3PAuCN</u>				
ber.:	46,90	3,09	2,88	%
gef.:	46,83	3,13	2,82	%

<u>Ph_3PAuSCN</u>				
ber.:	44,07	2,90	2,70	%
gef.:	44,21	2,83	2,86	%

<u>$\text{Ph}_3\text{PAuNO}_3$</u>				
ber.:	41,47	2,90	2,68	%
gef.:	41,38	3,01	2,66	%

4.1.3. Darstellung von $\text{S}(\text{AuPPh}_3)_2 \cdot \text{CHCl}_3$ und $\text{S}(\text{AuPPh}_3)_2$

Eine Lösung von 2,00 g (4,0 mmol) Ph_3PAuCl in 20 ml CHCl_3 wurde mit 1 ml konz. Na_2S -Lösung (hergestellt aus $\text{Na}_2\text{S} \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$) 30 Minuten lang intensiv verrührt. Nach Abpipettieren der

wäßrigen Phase wurde noch dreimal mit je 2 ml Wasser gewaschen, die Lösung auf ca. 5 ml eingeengt und durch Überschichten mit 15 ml Ether Kristallwachstum veranlaßt. Nach ca. vier Stunden ist die Abscheidung beendet.

Die solvensfreie Substanz wurde durch Ausheizen bei 70°C im Ölpumpenvakuum erhalten.

Ausbeute: 1,63 g = 1,52 mmol $\hat{=}$ 76,0 %

Analytik

Au- und CHCl_3 -Gehalt konnten thermogravimetrisch ermittelt werden. Zur Bestimmung von S wurde die Substanz in der PARR-Bombe aufgeschlossen (Na_2O_2 /Ethylenglycol) (165) und Sulfat bestimmt.

	Au	S	C	H	(CHCl_3)	
ber.:	36,82	2,99	41,53	2,92	(11,16)	%
gef.:	37,13	3,18	41,27	2,88	(10,86)	%

4.1.4. Darstellung der Sulfoniumverbindungen

4.1.4.1. $[\text{S}(\text{AuPPh}_3)_3]\text{Cl}$

Äquimolare Mengen $\text{S}(\text{AuPPh}_3)_2 \cdot \text{CHCl}_3$ und Ph_3PAuCl wurden in wenig CHCl_3 gelöst, die Lösung isotherm eingedunstet. Durch Trocknen im Ölpumpenvakuum bei 40°C wurde eingelagertes Lösungsmittel entfernt.

Ausbeute: 100%

Wegen der eindeutig charakterisierten Ausgangsverbindungen wurden lediglich C-, H- und Goldgehalt (letzterer thermogra-

vimetrisch) ermittelt.

	Au	C	H	
ber.:	40,89	44,87	3,14	%
gef.:	41,03	44,82	3,11	%

4.1.4.2. $[S(AuPPh_3)_3] X$ ($X = NO_3, BF_4$ und ClO_4)

Jeweils 1,00 g (0,93 mmol) $S(AuPPh_3)_2 \cdot CHCl_3$, gelöst in 10 ml $CHCl_3$, wurden mit 0,93 mmol des entsprechenden fein vermahlenden Silbersalzes 15 Minuten lang digeriert. Nach Abfiltrieren und Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand dreimal mit je 15 ml Ethanol, das zuvor mit PPh_3 geschüttelt worden war, extrahiert. Überschichten mit Ether und mehrstündiges Stehenlassen führte zu kristallinen Produkten.

Ausbeuten: 68-77%

Zur Analytik gilt gleiches wie unter 4.1.3. gesagt.

		Au	S	C	H	N	
$[S(AuPPh_3)_3]BF_4$	ber.:	39,48	2,14	43,30	3,00		%
	gef.:	39,73	2,32	43,07	3,13		%
$[S(AuPPh_3)_3]NO_3$	ber.:	40,15	2,18	44,03	3,06	0,09	%
	gef.:	40,02	2,08	44,12	3,00	0,14	%
$[S(AuPPh_3)_3]ClO_4$	ber.:			42,97	3,01		%
	gef.:			42,83	2,96		%

Da röntgenographisch Isotypie von $[S(AuPPh_3)_3]BF_4$ und $[S(AuPPh_3)_3]ClO_4$ nachgewiesen worden war, wurde für letztere Verbindung nur C- und H-Gehalt ermittelt.

4.1.5. Darstellung von $[N(AuPPh_3)_4]X$ ($X = PF_6$ und NO_3)

1,50 g (3,0 mmol) Ph_3PAuCl wurden zusammen mit 0,34 g (3,0 mmol) K-t-OBu in 150 ml absolutem 2-Propanol suspendiert bzw. gelöst. Nach 15 Stunden war die Umsetzung zum Alkoholat beendet, die Lösung wurde von wenig ausgeschiedenem Gold abfiltriert und in gleiche Hälften geteilt.

Zur Lösung a) wurden 50 mg (0,31 mmol) trockenes, fein verriebenes NH_4PF_6 zugegeben, zur Lösung b) 24,8 mg (0,31 mmol) trockenes, fein verriebenes NH_4NO_3 . In Lösung a) bildete sich sofort ein allmählich zunehmender farbloser, seidig glänzender Niederschlag, in Lösung b) begann ein gleichartiger Niederschlag sich erst nach ca. 7 Stunden abzuscheiden. Die Niederschläge wurden abfiltriert und gründlich mit viel Wasser gewaschen.

Ausbeuten:

$[N(AuPPh_3)_4]PF_6$: 0,503 g = 0,25 mmol $\hat{=}$ 82,1%,
bezogen auf NH_4PF_6

$[N(AuPPh_3)_4]NO_3$: 0,522 g = 0,27 mmol $\hat{=}$ 88,2%,
bezogen auf NH_4NO_3

Der Goldgehalt wurde wie bei Ph_3PAuCl bestimmt, Phosphor nach oxidativem Aufschluß der Substanz in der PARR-Bombe als $MgNH_4PO_4$ gefällt und als $Mg_2P_2O_7$ ausgewogen.

		Au	C	H	N	P	
$[N(AuPPh_3)_4]PF_6$	ber.:	39,47	43,32	3,03	0,70	7,75	%
	gef.:	39,63	42,98	2,97	1,00		%
$[N(AuPPh_3)_4]NO_3$	ber.:	41,18	45,20	3,16	1,46	6,47	%
	gef.:	40,94	45,33	3,37	1,69	6,64	%

4.2. Meßmethoden

4.2.1. Aufnahme der Schwingungsspektren

4.2.1.1. Infrarotspektren *)

Die IR-Spektren wurden mit Doppelstrahl-Gitterspektrometern Perkin-Elmer 257 und 621 aufgenommen. Die Registrierung erfolgte in der Regel an KBr-Preßlingen, in einigen Fällen wurden CsI- und Polyethylenpreßlinge sowie Nujolsuspensionen herangezogen.

FIR-Spektren wurden an Polyethylenpreßlingen mit einem Fourspektrometer Polytec FIR-30 aufgenommen.

4.2.1.2. Ramanspektren

Die Messungen wurden an einem Ramanspektrometer Cary 82 durchgeführt. Probenanregung erfolgte mit Ionenlasern der Firma Spectra-Physics (Ar^+ -Laser Mod. 165 und Kr^+ -Laser Mod. 164).

4.2.2. UV-Spektren

UV-Spektren wurden an einem Spektralphotometer Beckman DK 2A aufgenommen.

*) Für die Aufnahme der IR- und FIR-Spektren danke ich Frau L. Simon und Herrn B. O'Brien sowie den Herren Diplomchemikern G. Pajonk, J. Zürlbig, G. Bauer und W. Kress.

4.2.3. ^{31}P -NMR-Spektren *)

^{31}P -NMR-Spektren wurden an einem Gerät der Firma Jeol, Mod. JNM-PS-100 bei 40,5 MHz aufgenommen.

4.2.4. Guinier-Aufnahmen **)

Die Guinier-Aufnahmen wurden mit einer Guinier-de Wolff II-Kamera der Firma Nonius unter Verwendung von CuK_{α} -Strahlung (154,18 pm) angefertigt.

*) Herrn Prof. Dr. K. Geibel bin ich für die Aufnahme der Spektren zu Dank verpflichtet.

**) Herrn H. Ludwig danke ich für seine Bemühungen bei den röntgenographischen Arbeiten.

5. Literaturverzeichnis

- (1) RÖMPPS Chemie-Lexikon, Francksche Verlagshandlung
Stuttgart, 7. Aufl. 1972.
- (2) A.HARTMANN u. E.SANGMEISTER,
Angew.Chem. 84 (1972), 668.
- (3) H.SCHMIDBAUR,
Angew.Chem. 88 (1976), 830.
- (4) D.I.BRADSHAW, R.B.MOYES u. P.B.WELLS,
J.Chem.Soc. Chem.Comm. (1975), 137.
- (5) GMELINS Handbuch der Anorganischen Chemie, 8. Aufl.,
System-Nr. 62: Gold, Verlag Chemie, Weinheim 1954, S.45.
- (6) loc. cit. (5), S. 47.
- (7) loc. cit. (5), S. 82.
- (8) loc. cit. (5), S. 82
- (9) R.KOCH,
Deutsche med. Wochenschr. 74 (1890), 756, zit. nach (10).
- (10) P.J.SADLER,
Structure and Bonding 29 (1976), 171.
- (11) Rote Liste 1977/78. Verzeichnis von Fertigarzneimitteln.
Bundesverband der Pharmazeutischen Industrie e.V.,
Frankfurt a. M.
- (12) E.MUTTER,
Kompendium der Photographie, Bd. III, Verlag für Radio-
Foto-Kinotechnik, Berlin 1963, S. 111.
- (13) H.FRIESER (Hrsg.),
Die Grundlagen der photographischen Prozesse mit Silber-
halogeniden, Akad. Verlagsgesellschaft, Frankfurt/M.
1968, S. 692.
- (14) R.KOSLOWSKY,
Z.wiss.Photogr., Photophys., Photochem. 46 (1951), 65.

- (15) P.FAELENS, B.TAVERNIER u. F.CLAES,
Photogr. Korresp. 99 (1962), 3.
- (16) F.BINDER,
Bild d.Wiss. 9 (1976), 47.
- (17) L.B.BORST,
U.S.P. 3967117 (1976), zit. nach C.A. 86 (1977), 24441w.
- (18) loc. cit. (5), S. 657 ff.
- (19) L.M.BALOIU,
Stud.Cercet.Chim. 20 (1972), 51.
- (20) W.R.MASON,
J.Am.Chem.Soc. 95 (1973), 3573.
- (21) P.L.BELLON, M.MANASSERO, L.NALDINI u. M.SANSONI,
J.Chem.Soc. Chem.Comm. 1972, 1035.
- (22) P.L.BELLON, M.MANASSERO u. M.SANSONI,
J.Chem.Soc. Dalton 1973, 2423.
- (23) P.L.BELLON, F.CARIATI, M.MANASSERO, L.NALDINI
u. M.SANSONI,
J.Chem.Soc. Chem.Comm. 1971, 1423.
- (24) F.CARIATI u. L.NALDINI,
J.Chem.Soc. Dalton 1972, 2286.
- (25) M. McPARTLIN, R.MASON u. L.MALATESTA,
J.Chem.Soc.Chem.Comm. 1969, 334.
- (26) V.G.ALBANO, P.L.BELLON, M.MANASSERO u. M.SANSONI,
J.Chem.Soc. Chem.Comm. 1970, 1210.
- (27) F.CARIATI u. L.NALDINI,
Inorg.Chim.Acta 5 (1971), 172.
- (28) P.L.BELLON, M.MANASSERO u. M.SANSONI,
J.Chem.Soc.Dalton 1972, 1481.
- (29) D.M.P.MINGOS,
J.Chem.Soc.Dalton 1976, 1163

- (30) T.J.BERGENDAHL,
J.Chem.Educ. 52 (1975), 731.
- (31) T.VÄNNGARD u. S.AKERSTRÖM,
Nature 184 (1959), 183.
- (32) R.KIRMSE, B.LORENZ, W.WINDSCH u. E.HOYER,
Z.Anorg.Allg.Chem. 384 (1971), 160.
- (33) K.LEARY u. N.BARTLETT,
J.Chem.Soc. Chem.Comm. 1972, 903.
- (34) K.LEARY, A.ZALKIN u. N.BARTLETT,
J.Chem.Soc. Chem.Comm. 1973, 131.
- (35) G.KAINDL, K.LEARY u. N.BARTLETT,
J.Chem.Phys. 59 (1973), 5050.
- (36) J.H.HOLLOWAY u. G.J.SCHROBILGEN,
J.Chem.Soc.Chem.Comm. 1975, 623.
- (37) M.J.VASILE, T.J.RICHARDSON, F.A.STEVIE u. W.E.FALCONER,
J.Chem.Soc. Dalton 1976, 351.
- (38) U.KRISTEN,
Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg (1972).
- (39) J.ZÜRBIG,
Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg (1973).
- (40) K.-D.SCHRÖTER,
Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg (1974).
- (41) G.BAUER,
Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg (1976).
- (42) W.HAEGLER,
Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg (1976).
- (43) U.KRISTEN,
Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg (1976).
- (44) J.ZÜRBIG,
unveröffentlichte Ergebnisse.

- (45) D.MESSER, D.BREITINGER u. W.HAEGLER,
Acta Cryst. B35 (1979), 815.
- (46) D.BREITINGER u. NGUYEN QUY DAO,
J.Organometal.Chem. 15 (1968), P 21.
- (47) D.BREITINGER u. E.WOLF,
Naturwissenschaften 57 (1970), 89.
- (48) NGUYEN QUY DAO u. D.BREITINGER,
Spectrochim. Acta 27A (1971), 905.
- (49) D.BREITINGER, K.GESKE u. W.BEITELSCHMIDT,
Angew.Chem. 83 (1971), 577.
- (50) W.BEITELSCHMIDT,
Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg (1972).
- (51) D.BREITINGER u. K.KÖHLER,
Inorg.Nucl.Chem. Letters 8 (1972), 957.
- (52) K.KÖHLER,
Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg (1973).
- (53) D.BREITINGER u. G.P.ARNOLD,
Inorg.Nucl.Chem.Letters 10 (1974), 517.
- (54) D.BREITINGER u. W.MORELL,
Inorg.Nucl.Chem.Letters 10 (1974), 409.
- (55) W.MORELL u. D.BREITINGER,
J.Organometal.Chem. 71 (1974), C 43.
- (56) K.GESKE,
Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg (1974).
- (57) K.KÖHLER, G.THIELE u. D.BREITINGER,
Angew.Chem. 86 (1974), 589.
- (58) K.KÖHLER, D.BREITINGER u. G.THIELE,
Angew.Chem. 86 (1974), 863
- (59) K.KÖHLER, G.THIELE u. D.BREITINGER,
Z.anorg.allg.Chem. 418 (1975), 79.
- (60) D.BREITINGER u. K.KÖHLER,
Z.anorg.allg.Chem. 421 (1976), 151.

- (61) W.MORELL,
Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg (1976).
- (62) G.H.AYLWARD u. T.J.V.FINDLAY,
Datensammlung Chemie, Taschentext 27, Verlag Chemie,
Weinheim 1975.
- (63) F.A.COTTON u. G.WILKINSON,
Anorganische Chemie, 3.Aufl., Verlag Chemie, Weinheim
1974, S. 1111.
- (64) J.STRÄHLE u. K.-P.LÖRCHER,
Z.Naturforsch. 29b (1974), 266.
- (65) E.M.W.JANSSEN u. G.A.WIEGERS,
J.Less Comm.Met. 38 (1974), 71.
- (66) D.BREITINGER u. H.LEUCHTENSTERN,
Z.Naturforsch. 29b (1974), 806.
- (67) E.M.W.JANSSEN u. G.A.WIEGERS,
J.Less Comm.Met. 57 (1978), 47.
- (68) A.WEISS u. A.WEISS,
Z.Naturforsch. 11b (1956), 604.
- (69) H.JAGODZINSKI,
Z.Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik,
Kristallchem. 112 (1959), 80.
- (70) R.W.G.WYCKOFF,
Crystal Structures, Second Edition, Vol.1, Interscience
Publishers, New York 1963, S. 159.
- (71) P.T.CLEVE,
Öfvers.Akad.Stockholm 20 (1865), 233; zit. nach
loc. cit (5), S. 725.
- (72) N.BJERRUM u. A.KIRSCHNER,
Danske Selsk. Skr. 5 (1918), 1.
- (73) W.R.MASON u. H.B.GRAY,
Inorg.Chem. 7 (1968), 55.
- (74) A.SABATINI u. J.BERTINI,
Inorg.Chem. 4 (1965), 959.

- (75) B.ODDO u. Q.MINGOIA,
Gazz. 57 (1927), 820.
- (76) E.FREMY,
Ann.Chim.Phys. 31 (1851), 478; zit. nach loc. cit. (5),
S. 734.
- (77) loc. cit. (10) und dort angeführte Literatur.
- (78) J.M.GAMBOA LOYARTE,
Revista Acad.Cienc.exactas fisico-quim.natur.
Zaragoza 2 (1947), 133; zit. nach loc. cit. (5), S. 736.
- (79) R.F.BAGGIO u. S.BAGGIO,
J.inorg.nucl.Chem. 35 (1973), 3191.
- (80) H.RUBEN, A.ZALKIN, M.O.FALTENS u. D.H.TEMPLETON,
Inorg.Chem. 13 (1974), 1836.
- (81) A.N.FREEDMAN u. B.P.STRAUGHAN,
Spectrochim.Acta 27A (1971), 1455.
- (82) J.SOCHA, S.SAFARZYNSKI u. T.ZAK,
J.Less Comm.Met. 43 (1975), 283.
- (83) J.SOCHA, E.RAUB u. A.KNÖDLER,
Metalloberfläche 4 (1972), 125.
- (84) J.SOCHA, E.RAUB u. A.KNÖDLER,
Metalloberfläche 1 (1973), 2.
- (85) A.HAASE,
Z.Ch. 1869, 535; zit nach loc. cit.(5), S. 734.
- (86) A.ROSENHEIM, J.HERTZMANN u. M.PRITZE,
Z.anorg.Chem. 59 (1908), 198; zit. nach loc. cit. (5), S.734.
- (87) G.BERGERHOFF,
Angew.Chem. 76 (1964), 697.
- (88) D.BREITINGER,
Habilitationsschrift, Universität Erlangen-Nürnberg (1969).
- (89) R.G.PEARSON,
J.Amer.Soc. 85 (1963), 3533.
- (90) R.G.PEARSON,
J.Chem.Educ. 45 (1969), 581, 643.

- (91) L.E.ORGEL,
J.Chem.Soc. (London) 1958, 4186.
- (92) J.D.DUNITZ u. L.E.ORGEL,
Adv.Inorg.Chem.Radiochem. 2 (1960), 34
- (93) L.J.GUGGENBERGER,
J.Organomet.Chem. 81 (1974), 271.
- (94) N.C.BAENZIGER, K.M.DITTEMORE u. J.R.DOYLE,
Inorg.Chem. 13 (1974), 805.
- (95) G.KLOPMAN,
J.Amer.Chem.Soc. 90 (1968), 223.
- (96) L.PAULING,
J.Chem.Soc. (London) 1948, 1461.
- (97) H.PUFF, G.LORBACHER u. D.HEINE,
Naturwissenschaften 56 (1969), 461.
- (98) R.ROULET, NGUYEN QUANG LAN, W.R.MASON u. G.P.FENSKE Jr.,
Helv.Chim.Acta 56 (1973), 2405.
- (99) F.G.MANN, A.F.WELLS u. G.PURDIE,
J.Chem.Soc. (London) 1937, 1828.
- (100) G.E.COATES, C.KOWALA u. J.M.SWAN,
Aust.J.Chem. 19 (1966), 539.
- (101) C.KOWALA u. J.M.SWAN,
Aust.J.Chem. 19 (1966), 547.
- (102) E.W.ABEL u. C.R.JENKINS,
J.Organomet.Chem. 14 (1968), 285.
- (103) D.A.DUDDELL, P.L.GOGGIN, R.J.GOODFELLOW, M.G.NORTON
u. J.G.SMITH,
J.Chem.Soc. (A) 1970, 545.
- (104) F.CARIATI, D.GALIZZIOLI u. L.NALDINI,
Chim.Ind. (Milan) 52 (1970), 995.
- (105) H.SCHMIDBAUR u. R.FRANKE,
Chem.Ber. 105 (1972), 2985.

- (106) A.N.NESMEYANOV, E.G.PEREVALOVA, K.I.GRANDBERG,
D.A.LEMENOVSKII, T.A.BAUKOVA u. O.B.AFANASSOVA,
J.Organomet. Chem. 65 (1974), 131.
- (107) A.N.NESMEYANOV, E.G.PEREVALOVA, K.I.GRANDBERG
u. D.A.LEMENOVSKII,
Izv.Akad.Nauk SSSR, Ser.Khim. 1974, 1124
(Academy of Sciences USSR Bulletin, Division of
chemical science 1974, 1068).
- (108) E.ROULET u. R.FAVEZ,
Chimia 29 (1975), 346.
- (109) H.SCHMIDBAUR, R.FRANKE u. J.EBERLEIN,
Chemiker-Ztg. 99 (1975), 91.
- (110) W.L.GENT u. C.S.GIBSON,
J.Chem.Soc. 1949, 1835.
- (111) W.KEHR,
Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg (1974).
- (112) A.K.GANGOPADHAYHAY u. A.CHAKRAVORTY,
J.Chem.Physics 35 (1961), 2206.
- (113) H.B.GRAY u. C.J.BALLHAUSEN,
J.Amer.Chem.Soc. 85 (1963), 260.
- (114) H.-H.SCHMIDTKE u. D.GARTHOFF,
Helv.Chim. Acta 50 (1967), 1631.
- (115) H.BASCH, A.VISTE u. H.B.GRAY,
J.Chem. Physics 44 (1966), 10.
- (116) H.BASCH u. H.B.GRAY,
Inorg.Chem. 6 (1967), 365.
- (117) W.Th.A.M.van der LUGT,
Chem.Physics Lett. 10 (1971), 117.
- (118) J.REINHOLD, H.ZWANZIGER, E.HOYER u. Ch.ZWANZIGER,
Z.Chem. 14 (1974), 314.
- (119) H.ZWANZIGER, J.REINHOLD u.E.HOYER,
Z.Chem. 15 (1975), 69.

- (120) J.R.PERUMAREDDI, A.D.LIEHR u. A.W.ADAMSON,
J.Amer.Chem.Soc. 85 (1963), 249.
- (121) M.H. FORD-SMITH, J.J.HABEEB u. J.H.RAWSTHORNE,
J.Chem.Soc. Dalton 1972, 2116.
- (122) W.R.MASON,
J.Amer.Chem.Soc. 95 (1973), 3573.
- (123) H.ZWANZIGER, J.REINHOLD u. E.HOYER,
Z.Chem. 14 (1974), 489.
- (124) K.NAKAMOTO,
Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordina-
tion Compounds, 3rd Edition, Wiley-Interscience,
New-York (1978).
- (125) H.SIEBERT,
Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der
Anorganischen Chemie, Springer-Verlag, Berlin (1966).
- (126) G.HERZBERG,
Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules,
van Nostrand Reinhold, New York (1945).
- (127) R.A.BAILEY, S.L.KOZAK, T.W.MICHELTSEN u. W.N.MILLS,
Coord.Chem. Rev. 6 (1971), 407.
- (128) A.LOEWENSCHUSS, A.RON u. O.SCHNEPP,
J.Chem.Phys. 49 (1968), 272; 50 (1969), 2502.
- (129) P.BRAUNSTEIN u. R.J.H.CLARK,
J.Chem.Soc. Dalton 1973, 1845.
- (130) loc. cit. (5), S. 735.
- (131) E.KEIDING u. J.KEIDING,
U.S.P. 1640775 (1927); zit. nach loc cit. (5), S. 735.
- (132) Z.GABELICA,
Ann.Soc.Sci.Bruxelles 90 (1976), 143.
- (133) R.SENDELBECK,
Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg (1979).

- (134) Z.GABELICA,
Spectrochim. Acta 32A (1976), 327.
- (135) K.W.C. BURTON u. P.MACHMER,
Inorganic Sulfur Chemistry (Ed.P.Hepple), Elsevier,
Amsterdam (1968).
- (136) R.J.GILLESPIE u. E.A.ROBINSON,
Can.J.Chem. 41 (1963), 2074.
- (137) B.NYBERG u. R.LARSSON,
Acta Chem.Scand. 27 (1973), 63.
- (138) W.HAEGLER,
Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg (1979).
- (139) G.D.ANDREETTI, L.CAVALCA, P.DOMIANO u. A.MUSATTI,
Ric.Sci. 38 (1968), 1100.
- (140) H.K.HENISCH,
Crystal Growth in Gels, Pennsylvania State University
Press, London (1970).
- (141) H.D.LUTZ, H.-J.KLÜPPEL, W.POBITSCHKA u. B.BAASNER,
Z.Naturforsch. 29b (1974), 723.
- (142) R.C.WEAST, S.M.SELBY u. Ch.D.HODGMAN (Eds.)
Handbook of Chemistry and Physics, 46th Edition,
The Chemical Rubber Co., Cleveland (1965).
- (143) H.D.WHIFFEN,
J.Chem.Soc. (1956), 1350.
- (144) G.B.DEACON u. J.H.S.GREEN,
Spectrochim. Acta 24A (1968), 845.
- (145) K.SHOBATAKE, C.POSTUMS, J.R.FERRARO u. K.NAKAMOTO,
Appl. Spectroscopy 23 (1969), 12.
- (146) A.G.JONES u. D.B.POWELL,
Spectrochim. Acta 30A (1974), 563.
- (147) G.E.COATES u. C.PARKIN,
J.Chem.Soc. 1963, 421.
- (148) N.C.BAENZIGER, W.E.BENNET u. D.M.SOBOROFF,
Acta Cryst. B32 (1967), 962.

- (149) B.J.GREGORY u. C.K.INGOLD,
J.Chem.Soc. (B) 1969, 276.
- (150) N.J.DeSTEFANO u. J.L.BURMEISTER,
Inorg.Chem. 10 (1971), 998.
- (151) s. loc.cit. (104).

- (152) G.BRAUER,
Handbuch der präparativen anorganischen Chemie,
Enke Verlag Stuttgart (1962).
- (153) D.I.NICOLS u. A.S.CHARLESTON,
J.Chem.Soc. A 1969, 2581.
- (154) Ch.KIEHL,
Z.Phys.Chem. 232 (1966), 384.
- (155) B.M.CHADWICK u. S.G.FRANKISS,
J.Mol.Struct. 31 (1976), 1.
- (156) A.B.P.LEVER, E.MANTOVANI u. B.S.RAMASWAMY,
Can.J.Chem. 49 (1971), 1957.
- (157) W.KRESS,
persönliche Mitteilung.
- (158) R.J.ANGELICI,
Synthesis and Technique in Inorganic Chemistry,
2nd Ed., Saunders Company, Philadelphia (1977), S. 213.
- (159) U.KRISTEN,
persönliche Mitteilung.
- (160) H.HIRSCH, A.deCUGNAC, M.-C.GADET und J.POURADIER,
Compt.rend., Ser.B, 263 (1966), 1328.
- (161) s. loc. cit. (50) und dort zit. Literatur.
- (162) K.GESKE,
Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg (1971)

- (163) E.FLUCK,
Die kernmagnetische Resonanz und ihre Anwendung
in der Anorganischen Chemie, Springer-Verlag, Berlin
(1963), S. 10.
- (164) D.BREITINGER, W.MORELL und K.GRABETZ
Z.Naturforsch. 34b (1979), 390.
- (165) HOUBEN-WEYL,
Methoden der organischen Chemie, Georg Thieme,
Stuttgart (1953), Bd. II, S. 43.

Lebenslauf

Klaus-Dieter Schröter,
geboren am 3.3.1944 in Hirschberg/Rsgeb. als erstes Kind
des Mechanikermeisters Oswald Schröter und seiner Frau
Margarete, geb. Wehner.

Schulbildung

1950 - 1957	Besuch der Volksschule in Abensberg/Ndb.
1957 - 1964	Besuch des Deutschen Gymnasiums in Schwabach, Abitur im Juli 1964

Bundeswehr

1964 - 1966	Dienstzeit in München (Lt.d.Res.)
-------------	-----------------------------------

Studium

WS 1966/67	Beginn des Chemiestudiums an der Univ. Erlangen-Nürnberg
Nov. 1969	Diplomchemiker-Vorprüfung
Sept. 1974	Diplomchemiker-Hauptprüfung einschließlich Diplomarbeit

Berufstätigkeit

Seit 1.10.1974	zunächst als wiss. Hilfskraft, dann als Verwalter der Dienstgeschäfte eines wissen- schaftlichen Assistenten am Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Seit 1.08.1979	Laborleiter bei Zeller + Gmelin, Druckfarben

Verheiratet seit 5.12.1969 mit Karin Schröter, geb. Krenz
Zwei Kinder: Sabine, geboren am 20.06.1970,
Robert, geboren am 30.08.1975.

Copy-Center 2000

852 ERLANGEN · Obere Karlstr. 30
Tel. 09131-26197